

21 января

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 124, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Теон Абгарович ОРБЕЛИ 7 VII 1882—9 XII 1958	503

МАТЕМАТИКА

О. С. Берлянд. О некоторых асимптотических оценках	507
А. Б. Васильева. Равномерное приближение к решению системы дифференциальных уравнений с малым параметром при производной и приложение к краевым задачам	509
В. Н. Гольдберг. О существовании, единственности и корректности решения одной нелинейной задачи	513
Л. П. Нижник. О спектре общих дифференциальных операторов	517
А. Л. Онищик. О транзитивных группах преобразований компактных однородных пространств	520
А. И. Поволоцкий. Определение углового порядка локально простой кривой	524
М. Ф. Тиман. К вопросу о связи между полным и частными наилучшими приближениями функций многих переменных	527
А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. О сходимости разностных схем в классе разрывных коэффициентов	529
В. А. Якубович. Осцилляционные свойства решений линейных канонических систем дифференциальных уравнений	533

МЕХАНИКА

Д. М. Климов. О движении гироскопа в кардановом подвесе с неаксиально насаженным ротором.	537
Ю. И. Ремнев. О влиянии облучения на напряжения и малые деформации в твердом теле	540

ПРОМЕХАНИКА

И. И. Ворович и В. И. Юдович. Стационарное течение вязкой жидкости	542
--	-----

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Д. Д. Ивлев. О соотношениях, определяющих пластическое течение при условии пластичности Треска и его обобщениях	546
---	-----

- О. А. Ладыженская. Стационарное движение вязкой несжимаемой жидкости в трубе 551

ФИЗИКА

- Х. И. Амирханов, Г. Б. Багдоев и М. А. Кажлаев. Анизотропия теплопроводности в монокристалле теллура 554
 Б. И. Веркин и И. М. Дмитренко. Зависимость основных характеристик эффекта де Хааза — ван Альфена у кристаллов цинка от давления 557
 Гуань Дин-хуа. Дифракция поверхностных звуковых волн на полубесконечных импедансных трубе и стержне 559
 И. Г. Кесаев. Увеличение устойчивости дуги в магнитном поле и принцип максимума поля 563

ГЕОФИЗИКА

- В. И. Татарский и Л. Н. Жукова. О хроматическом мерцании звезд 567

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- В. А. Буров и В. А. Красильников. О поглощении ультразвуковых волн большой интенсивности в воде 571

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

- И. Е. Лескевич. Кристаллы кварца в углях 577
 В. И. Мокеева. Кристаллическая структура склодовскита 577

ХИМИЯ

- М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский и И. Л. Кнуляц. Присоединение серного ангидрида к фторолефинам 581
 Е. Н. Караулова и Г. Д. Гальперн. Окислительный метод выделения сульфидов из средних фракций нефти 581
 И. Н. Назаров, Ю. А. Титов и А. И. Кузнецова. Структурная направленность диеновых конденсаций 1- и 2-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами 589
 С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев, И. С. Корсакова и К. К. Бабиевский. Об интересном случае изомеризации в ряду насыщенных алифатических нитросоединений 589
 В. В. Перекалин и К. С. Парфенова. Синтез производных циклических β -дикетонов 591
 Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопосок, А. И. Марей и М. З. Альтшулер. Получение кристаллических 1—4-транс-полибутадиена и -полиизопрена и изучение их свойств 591
 Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и И. Ф. Жукова. Селективное гидрирование ацетиленовой связи бутин-2-диола-1,4 в этиленовую на никелевом катализаторе 591
 Н. И. Швердина, Л. В. Абрамова и К. А. Кочешков. Кристаллические смешанные цинкорганические соединения 601

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис и С. З. Рогинский. Заряджение поверхности окисных полупроводников при адсорбции газов и паров 601
 Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Исследование электродных реакций на кремниевом катоде 601
 Ю. С. Зуев и А. З. Борщевская. О длительной прочности некоторых деформированных материалов при их коррозионном растрескивании 611
 А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Я. Королев и К. Д. Щербакова. Химическое модифицирование поверхности адсорбентов и его влияние на адсорбционные свойства 611
 С. И. Кричмар. О поляризационном механизме подавления структурного травления при электрохимической полировке 621
 Т. В. Роде и А. Е. Агрономов. Влияние различных факторов на величину удельной поверхности и на пористость хромовых катализаторов 621
 С. С. Строева, Н. В. Кулькова и М. И. Темкин. Изотопный обмен между СО и СО*₂ на различных поверхностях 621
 А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Э. В. Кристальный и А. Д. Абкин. О механизме низкотемпературной полимеризации мономеров под действием гамма-излучения 631

Н. А. Гольдберг и В. И. Заграничный. Получение меламина из дициандиамида	635
В. В. Гончаров и Е. А. Прокофьева. О фазовых изменениях хромшпинелидов при нагревании	638
В. Е. Плющев. О взаимодействии сподумена с сульфатами щелочных металлов	742

ГЕОЛОГИЯ

С. Г. Букия. Новые данные о возрасте десской свиты	646
И. П. Варламов. Кинельские отложения в долине р. Нугуша (правый приток р. Белой)	649
В. И. Конивец. О фациальном составе угленосных отложений Алдано-Олекминского водораздела	652
И. А. Коробков. Новые данные о фаунистической характеристике бучакской и киевской свит Южной Украины	656
А. Я. Крылов, Ю. И. Силин и А. В. Ловцюс. Возраст гранитоидов северной зоны Тянь-Шаня	658

ПЕТРОГРАФИЯ

М. П. Баскаков. Фосфоритоносные фации в палеозое Кызылкумов	661
С. Е. Верболюз. Новые данные об изверженных породах восточной части Донбасса	663
Л. Е. Штеренберг, К. Т. Мазанкина и В. И. Касаточкин. Особенности путей метаморфизма разных типов гумусовых углей	666

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Н. П. Сидорова. О филогенетических взаимоотношениях сарматских мактрид Мангышлака и Устюрта	671
---	-----

МИКРОБИОЛОГИЯ

Г. Ф. Гаузе, Г. В. Кочеткова и Г. Б. Владимирова. О действии противораковых веществ на биохимических мутантов микроорганизмов с поврежденным окислением	674
---	-----

БИОФИЗИКА

И. Б. Литвинова. Влияние температуры после облучения на реакцию параметий, вызванную разными дозами ионизирующей радиации	678
И. М. Шапиро. О ядерных повреждениях покоящихся клеток животного организма, вызванных ионизирующей радиацией	681

БИОХИМИЯ

Г. А. Деборин, М. И. Быстрова и В. П. Иванова. Изменение хода протеолиза сыровоточного альбумина трипсином при образовании комплексов фермента или субстрата с эстрадиолом	685
Т. Н. Евреинова и А. Ф. Кузнецова. Определение веса отдельных коацерватных капель с помощью интерференционной микроскопии	688
В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова и И. Г. Савкина. О фотовосстановлении билирубина и протопорфирина в связи с изучением фотовосстановления хлорофилла	691
В. В. Полевой. Динамика β -индолилуксусной кислоты в созревающих и прорастающих семенах кукурузы	695

АНАТОМИЯ РАСТЕНИЙ

А. Я. Штримберг. Деятельность камбия в листьях некоторых древесных двудольных растений	699
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ф. Л. Калинин. Некоторые морфо-физиологические особенности эмбрионеза растений	703
А. А. Качан и М. А. Шерстобоева. Действие света на электропроводность листьев картофеля	707
Г. А. Одуманова. О связи между фотосинтезом и фотопериодизмом растений	711
С. И. Пашкар. Динамика полифенолов в процессе заживления поранений у картофеля	715
	499

А. М. Алексанян и Г. А. Наследов. О переходе возбуждения с нерва на мышцу	719
Н. П. Веселкин. Влияние одностороннего удаления верхнего шейного симпатического узла на электрическую активность мозжечка у голубей . . .	723
А. Н. Циммерман. Некоторые данные по изучению спонтанных речевых реакций у детей дошкольного возраста	726

CONTENTS

L. A. ORBELI 7 VII 1882—9 XII 1958	503
--	-----

MATHEMATICS

O. S. Berland. On some asymptotic estimates	507
A. B. Vasil'eva. Uniform approximation to the solution of a set of simultaneous differential equations involving a small parameter with the derivative and its application to boundary value problems	509
V. N. Gol'dberg. The existence, uniqueness and correctness of the solution of a non-linear problem	513
L. P. Nizhnik. On the spectrum of general differential operators	517
A. L. Onishchik. Transitive groups of transformations of compact homogeneous spaces	520
A. I. Povolotskii. Determination of the angular order of a locally simple curve	524
M. F. Timan. On the relationship between total and partial best approximations of a function of many variables	527
A. N. Tikhonov and A. A. Samarskii. Convergence of difference schemes in the class of discontinuous coefficients	529
V. A. Yakubovich. Oscillatory properties of the solutions of standard linear sets of simultaneous differential equations	533

MECHANICS

D. M. Klimov. Gyroscope motion in Cardan's suspension with a non-axially placed rotor	537
Iu. I. Remnev. Effect of nuclear particle bombardment on stresses and small deformations in solids	540

FLUID MECHANICS

I. I. Vorovich and V. I. Iudovich. Steady flow of viscous fluid	542
---	-----

THEORY OF ELASTICITY

D. D. Ivlev [Relations defining plastic flow on Tresk's condition of plasticity and its generalizations	546
---	-----

MATHEMATICAL PHYSICS

O. A. Ladyzhenskaia. Steady motion of a viscous incompressible fluid in a pipe	551
--	-----

PHYSICS

Kh. I. Amirkhanov, G. B. Bagdueva and M. A. Kazhlaev. Anisotropy of thermal conductivity in single crystals of tellurium	554
B. I. Verkin and I. M. Dmitrenko. The pressure dependence of the fundamental characteristics of de Haas—van Alphen effect in zinc crystals.	557
Guan' Din-chua. Diffraction of surface sound waves on semiinfinite impedance pipe and rod	559
I. G. Kesaev. Enhanced stability of the electric arc in a magnetic field and the principle of field maximum	563

GEOPHYSICS

V. I. Tatarskii and L. N. Zhukova. Chromatic scintillation of stars	567
---	-----

TECHNICAL PHYSICS

V. A. Burov and V. A. Krasil'nikov. Absorption of high-intensity ultrasonic waves in water	577
--	-----

CRYSTALLOGRAPHY

I. E. Leskevich. Quartz crystals in coals	577
V. I. Mokeeva. The crystal structure of sklodowskite	578

M. A. Dmitriyev, G. A. Sokol'skii and I. L. Knunians. Addition of sulphuric anhydride to fluorolefines	581
E. N. Karaulova and G. D. Gal'pern. Oxidative isolation of sulphides from medium petroleum fractions	583
I. N. Nazarov, Iu. A. Titov and A. I. Kuznetsova. Structural orientation of diene condensations of 1- and 2-alkylbutadienes with asymmetric dienophiles	586
S. S. Novikov, A. A. Feinsil'berg, S. A. Shevelev, I. S. Korsakova and K. K. Babievskii. An interesting case of isomerism among saturated aliphatic nitro-compounds:	589
V. V. Perekalin and K. S. Parfenova. Synthesis of derivatives of cyclic β -diketones	592
E. I. Tiniakova, B. A. Dolgoplosk, A. I. Marey and M. Z. Al'tshuler. Production of crystalline 1,4-trans-polybutadiene and-polyisoprene and the study of their properties	595
L. Kh. Freidlin, A. A. Balandin and I. F. Zhukova. Selective hydrogenation of the acetylene bond of butine-2-diol-1,4 to the ethylene bond on a nickel catalyst	598
N. I. Sheverdina, L. V. Abramova and K. A. Kocheshkov. Crystalline mixed organo-zinc compounds	602

PHYSICAL CHEMISTRY

E. Kh. Enikeev, L. Ia. Margolis and S. Z. Roginskii. Charge formation on the surface of oxide semiconductors as a result of adsorption of gases and vapours	606
E. A. Efimov and I. G. Erusalimchik. Investigation of electrode reactions on a silicon cathode	609
Iu. S. Zuev and A. Z. Borshevskaia. Static fatigue of some strained materials suffering corrosive cracking	613
A. V. Kiselev, N. B. Kovaleva, A. Ia. Korolev and K. D. Shcherbakova. Chemical modification of adsorbent surface and its influence on adsorption properties	617
S. I. Krichmar. Polarization mechanism of inhibiting structure etching in electrochemical polishing of metals	621
T. V. Rode and A. E. Agronomov. Effect of various factors on specific surface area and on the porosity on chromium catalysts	625
S. S. Stroeva, N. V. Kul'kova and M. I. Temkin. Isotopic exchange between CO and CO ₂ on various surfaces	628
A. P. Sheinker, M. K. Iakovleva, E. V. Kristal'nii and A. D. Abkin. Mechanism of low-temperature polymerization of monomers when acted upon by gamma-rays	632

CHEMICAL TECHNOLOGY

N. A. Gol'dberg and V. I. Zagranichny. Production of melamine from dicyandiamide	635
V. V. Goncharov and E. A. Prokof'eva. On phase variations of chrome-spinelides subjected to heating	638
V. E. Plushchev. On the interaction of spodumene and alkaline metal sulphates	642

GEOLOGY

S. G. Bukia. Recent data concerning the age of the Dessa series	646
I. P. Varlamov. Kinel deposits in the valley of the Nugush river (right-bank tributary of the Belaia river)	648
V. I. Konivets. On the facial composition of coal-bearing deposits of the Aldan-Olekma water parting	652
I. A. Korobkov. New data on the faunistic description of the Buchak and Kiev series of South Ukraine	656
A. Ia. Krylov, Iu. I. Silin and A. V. Lovtsius. The age of the granitoids of the northern zone of Tien Shan	658

PETROGRAPHY

M. P. Baskakov. Phosphorite-bearing facies in the Paleozoic of the Kyzyl-Kumy	661
S. E. Verboloz. New data on the eruptive rocks met within the mines of the eastern part of the Donetsk basin	663
L. E. Sterenberg, K. T. Mazankina and W. I. Kasatochkin. The specific ways of metamorphism of the various types of humus coals	666
	501

- N. P. Sidorova.** On the phylogenetic relations between the Sarmatian Mactridae of the Manghyshlak and the Ustiurt 671

MICROBIOLOGY

- G. F. Gause, G. V. Kochetkova and G. B. Vladimirova.** On the effect produced by anti-cancerous substances upon biochemical mutants of microorganisms with disturbed oxidation 674

BIOPHYSICS

- I. B. Litvinova.** The effect of postirradiational temperature on the reaction of *Paramecia*, called forth by different doses of ionizing radiation 678
I. M. Shapiro. On nuclear injuries in resting cells of an animal organism, produced by ionizing radiation 681

BIOCHEMISTRY

- G. A. Deborin, M. I. Bystrova and V. P. Ivanova.** The run of proteolysis of serum albumin, as affected by trypsin in the course of formation of complexes of an enzyme or a substrate with estradiol 685
T. N. Evreinova and A. F. Kuznetsova. Determination of the weight of single coacervation droplets by means of interferential microscopy 688
V. B. Evstigneev, V. A. Gavrilova and I. G. Savkina. On photoreduction of bilirubin and protoporphyrin in connection with the study of chlorophyll photoreduction 691
V. V. Polevoy. The dynamics of β -indole-acetic acid in ripening and germinating seeds of *Zea mays* 695

PLANT ANATOMY

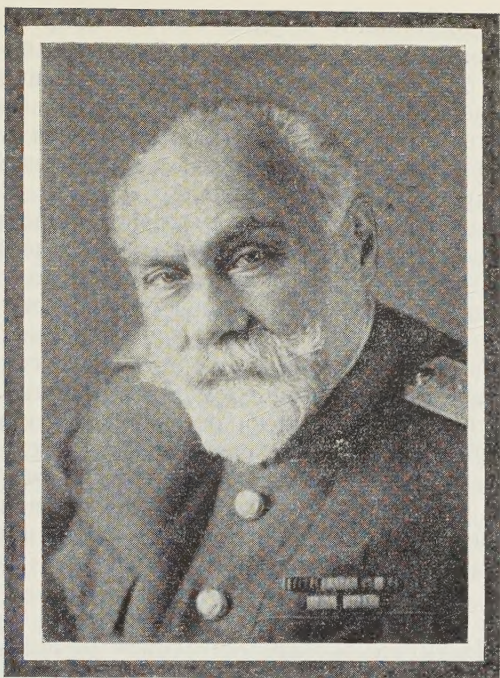
- A. Ia. Shtomberg.** Cambium activity in the leaves of certain arboreal dicotyledonous plants 699

PLANT PHYSIOLOGY

- F. L. Kalinin.** Certain morphophysiological features in plant embryogeny . . 703
A. A. Kachan and M. A. Sherstoboeva. Effect of light upon electroconductivity in potato leaves 703
G. A. Odumanova. On the relation between photosynthesis and photoperiodism in plants 711
S. I. Pashkar'. The dynamics of polyphenols in the process of injury healing in the potato plant 713

PHYSIOLOGY

- A. M. Alexanian and G. A. Nasledov.** On the transition of excitation from a nerve into a muscle 711
N. P. Veselkin. The effect of a unilateral removal of the upper cervical sympathetic ganglion upon the electric activity of the cerebellum in pigeons . 722
A. N. Zimmerman. Some data of a study of spontaneous reactions in the speech of pre-school age children 722



ЛЕОН АБГАРОВИЧ ОРБЕЛИ

(7 VII 1882—9 XII 1958)

9 декабря после длительной и тяжелой болезни скончался академик Леон Абгарович Орбели. Его смерть является невозместимой потерей для советской физиологической науки.

Творческий путь Л. А. начался в 1902 году. Еще будучи студентом Военно-медицинской академии он начал работать у И. П. Павлова. Здесь он выполнил свою первую научную работу в области пищеварения, за которую конференцией Военно-медицинской академии ему была присуждена золотая медаль. В составе коллектива, возглавляемого И. П. Павловым, с увлечением разрабатывающего новую область знания — учение об условных рефлексах, молодой физиолог работает около пятнадцати лет. Эти годы определили научное мировоззрение Л. А. Орбели.

В 1908 году Л. А. Орбели заканчивает и защищает диссертацию «Условные рефлексы с глаза у собаки», в которой, наряду с ценными, принципиально новыми фактами по физиологии условных рефлексов и физиологии зрительного анализатора, впервые делается попытка сопоставить данные объективного изучения деятельности мозга с философскими и психологическими построениями.

После успешной защиты диссертации И. П. Павлов представляет Л. А. Орбели в качестве кандидата на заграничную командировку. С большой научной прозорливостью Павлов направляет в Академию следующую характеристику молодого ученого: «Доктор Орбели представил три экспериментальные работы... Эти работы, потребовавшие продолжительного и упорного труда, отличаются крупными научными достоинствами. Во-первых, они безукоризненны в методическом отношении... Поэтому результаты исследований Орбели имеют характер полной научной достоверности.

Во-вторых, ... работы Орбели отличаются богатством добытого им нового фактического научного материала.

Третье крупное достоинство трудов Орбели заключается в том, что в них сквозит постоянная напряженная работа мысли, как критической, так и обобщающей, причем в деле критики автор отличается серьезностью и спокойствием, в деле обобщений — осторожностью и обоснованностью». И теперь, через пятьдесят лет, нельзя не согласиться с высшей похвалой великого экспериментатора: «Результаты исследований Орбели имеют характер полной научной достоверности».

Два года, проведенные Л. А. в лабораториях Западной Европы, дали ему богатый материал, широко использованный им в дальнейшей самостоятельной деятельности. В Англии, работая у Ленгли, основоположника учения о вегетативной нервной системе, он приобретает те знания, которые блестяще использует в своих позднейших исследованиях. Там же в Кембридже он проводит вместе с Баркрофтом совместное исследование по влиянию молочной кислоты на диссоциацию оксигемоглобина. Работа в лаборатории Геринга, крупного специалиста по органам чувств, способствовала в дальнейшем разработке у нас этой важнейшей области физиологии, развитие которой неразрывно связано с именем Л. А. Работа на Неаполитанской зоологической станции, новые объекты исследования, новые методы сравнительной физиологии не могли не оказать своего влияния на формирование у Л. А. его исторического, эволюционного подхода к физиологическим явлениям.

По возвращении из заграницы Л. А. работает в качестве помощника И. П. Павлова в Институте экспериментальной медицины и Военно-медицинской академии. Отдавая все время исследовательской работе и помощи в руководстве многочисленным коллективом, он приобретает те навыки, которые сделали его выдающимся мастером хирургического метода в физиологии.

В 1913 году И. П. Павлов поручает ему, как знатоку современных течений физиологической мысли, чтение курсов по нервно-мышечной физиологии и физиологии органов чувств. После избрания Л. А. Орбели профессором физиологии Первого Ленинградского медицинского института (1920 г.) новый период его научной деятельности ознаменовался рядом работ большого теоретического значения. Творческий синтез идеи Павлова о нервной трофике и глубокое знание вегетативной нервной системы, приобретенное в лаборатории Ленгли, привели Л. А. к созданию совершенно оригинальной концепции о природе влияния симпатической иннервации на ткани и органы. В совместной работе с А. Г. Гинецинским было показано, что раздражение нерва повышает работоспособность мышцы, т. е., не будучи «пусковой», симпатическая нервная система может менять функциональное состояние мускулатуры. Это было открытие кардинальной важности, имевшее общеприкладное значение. Оно привело к формулированию идеи об универсальной адаптационно-трофической роли симпатической нервной системы. Эта идея была обоснована в короткий срок огромным и разнообразным материалом.

Было установлено адаптационно-трофическое влияние симпатической нервной системы на органы чувств, на возбудимость спинного мозга и, наконец, на высший отдел центральной нервной системы — кору больших полушарий. Эти новые данные получили большое значение для всей клинической медицины и создали имени Л. А. Орбели широкую известность как у нас, так и за границей.

К этому же периоду относятся работы Л. А. по физиологии центральной нервной системы, дающие ключ к пониманию возникновения спинномозговых координаций. Наблюдения над собакой, у которой конечность была лишена чувствительной иннервации, привели Орбели к концепции, согласно которой «готовые координационные отношения, с которыми мы родились, образовались в течение тысячелетий по тем же основным законам, по которым образуются новые условные координационные отношения в течение недель, а иногда дней и часов в нашей индивидуальной жизни».

Исследования по физиологии мозжечка, установление параллелизма влияния мозжечка и симпатической нервной системы привели Л. А. к созданию совершенно нового представления о роли мозжечка, как высшего адапционно-трофического центра, имеющего регуляторное значение для аниальных и для вегетативных функций.

В эти годы отчетливо выкристаллизовывается то научное направление, которое становится основным для его творчества — эволюционный принцип в изучении физиологических функций. Л. А. выдвигает положение, что смена функций в процессе эволюционного развития происходит не в результате уничтожения старых отношений, а в результате их подавления, атормаживания филогенетически молодыми, прогрессивными функциями. Тот же принцип может быть прослежен в онтогенетическом развитии организма.

В 1925 году И. П. Павлов покидает кафедру физиологии Военно-медицинской академии, и во главе этой кафедры становится Л. А. Орбели. С этого времени, наряду с интенсивной разработкой теоретических вопросов физиологии, Л. А. организует ряд исследований, непосредственно связанных оборонными проблемами и с физиологией военного труда — изучение глюководных спусков, высотных полетов и т. п. В этих исследованиях, основанных на глубоком теоретическом и экспериментальном изучении вопроса, Л. А. и возглавляемому им коллективу удалось добиться решения многих практически важных задач.

Энергично продолжается работа по физиологии органов чувств, изучение взаимодействия отдельных афферентных систем.

В 1931 году Л. А. был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР, а в 1935 году — академиком.

В 1936 году скончался Иван Петрович Павлов и на Л. А. была возложена ответственная обязанность дальнейшей разработки научного наследия Павлова. Л. А. становится во главе двух больших научных учреждений — физиологического института им. Павлова и Биологической станции в Колтушах, реорганизованной в Институт физиологии и патологии высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова Академии наук СССР. Не оставляя разработки ранее начатых им проблем, Л. А. приступает к широкой серии исследований по высшей нервной деятельности. Он развивает задуманные и начатые Павловым исследования по генетике высшей нервной деятельности, по изучению влияния условий среды и наследственного момента на формирование нервного склада животного. Детальному изучению подвергается влияние вегетативной нервной системы и эндокринных органов на высшую нервную деятельность.

Эволюционный подход широко внедряется при изучении всех функций организма — мышечной деятельности, нервной системы, в том числе высших ее отделов. Исследуется формирование функций в филогенезе и в процессе индивидуального развития, причем равное внимание уделяется изучению как приобретенных рефлексов, так и врожденных, безусловных реакций, из совокупной деятельности которых складывается все поведение животного. Широко применяется метод, разработанный Л. А. и основанный на экспериментальном вмешательстве, на разобщении органа от центральной нервной системы, на выключении определенных отделов мозга оперативным или путем отравления, кислородного голодания и т. п., что дает возможность выявить древний характер функции, который был когда-то присущ организму, но затем изменен в ходе дальнейшего эволюционного развития. Исторический подход стал основным приемом изучения физиологических явлений в школе Орбели. Этот же принцип успешно применялся при исследовании патологических нарушений нервной системы человека в нервной психиатрической клиниках.

Научное творчество Л. А. Орбели оказало глубокое влияние на физиологическую науку в нашей стране. Особенно велико это влияние было в двадцатые, тридцатые, сороковые годы, когда активная работа Ленинград-

ского общества физиологов протекала в значительной степени в свете идей Л. А. Орбели. Все эти годы, когда почти бессменный председатель общества, Л. А. Орбели, с его широкой эрудицией, опытом и вдумчивостью, вносил свой живой творческий энтузиазм в работу общества, были поистине годами расцвета советской физиологии. Многочисленные отечественные физиологи и клиницисты исходили из тех идей, которые были изложены Л. А. в его книге «Лекции по физиологии нервной системы», удостоенной в 1941 г. Сталинской премии первой степени. Эта книга по обширности и новизне фактического материала, по глубине идейного содержания, по стройности и простоте изложения и по тому влиянию, которое она оказала на современную физиологическую и медицинскую науку, является классическим трудом.

Крупная роль принадлежала Л. А. в деле подготовки научных кадров. Качества блестящего педагога-руководителя и редкая сердечность и обаяние привлекали в его лаборатории физиологов и врачей. Л. А. всегда умел учесть личные склонности каждого ученика, направить на правильный путь его научное развитие.

В годы Великой Отечественной войны Л. А. и его многочисленные сотрудники принимают непосредственное участие в разработке важнейших научных проблем оборонного значения.

Л. А. Орбели был прирожденным общественным деятелем и организатором. Научно-общественной работе Л. А. всегда уделял огромное внимание. Не жалея сил он читает курсы лекций для врачей, физиологов, делает многочисленные доклады на съездах, в обществах, ведет огромную редакторскую работу, возглавляет Ленинградское, а с 1937 года — Всесоюзное общество физиологов, биохимиков и фармакологов. На своем жизненном пути он занимает высокие ответственные должности первого вице-президента Академии наук СССР, начальника Военно-медицинской академии им. С. М. Кирова. Л. А. был избран почетным членом ряда иностранных академий и научных обществ.

В 1945 году ему присвоено почетное звание Героя Социалистического Труда.

Преданность советской родине и науке, энергия, высокая принципиальность и умение вдохновлять своих учеников на разработку новых трудных проблем с неменьшей силой выявились и в последующие годы, когда им был создан новый, большой научный коллектив — Институт эволюционной физиологии им. Сеченова. В последние годы своей жизни Л. А. большое внимание уделял изучению высшей нервной деятельности человека, как в детском возрасте, так и при ее патологических нарушениях.

Деятельность академика Л. А. Орбели была высоко оценена Советским правительством. Л. А. Орбели был награжден тремя орденами Ленина, званием Героя Социалистического Труда с вручением ордена Ленина, орденом Трудового Красного Знамени, двумя орденами Красного Знамени, орденом Красной Звезды.

Смерть оборвала до последнего дня полную творческих замыслов жизнь крупнейшего ученого, патриота и благороднейшего человека.

МАТЕМАТИКА

О. С. БЕРЛЯНД

О НЕКОТОРЫХ АСИМПТОТИЧЕСКИХ ОЦЕНКАХ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 22 IX 1958)

Теорема 1. Пусть при достаточно большом n

$$\prod_{k=0}^n a_k \sim n^\alpha, \quad (1)$$

где α — некоторая положительная постоянная, причем

$$a_0 < a_1 < a_2 < \dots < a_n < \dots \quad (2)$$

Тогда при достаточно большом n

$$\prod_{k=0}^n a_{km} \sim n^{\alpha/m}. \quad (3)$$

Доказательство. Напишем выражение

$$\underbrace{a_0 \dots a_0}_{m \text{ раз}} \underbrace{a_m \dots a_m}_{m \text{ раз}} \underbrace{a_{2m} \dots a_{2m}}_{m \text{ раз}} \dots \underbrace{a_{mn} \dots a_{mn}}_{m \text{ раз}} \dots \quad (4)$$

Сравняя (4) с (1) и приняв во внимание условие (2), получим, что при достаточно большом n произведение (4) становится величиной по крайней мере порядка $(nm)^\alpha$. В таком случае можно написать

$$(a_0 a_m \dots a_{2m} \dots a_{mn})^m \sim (nm)^\alpha.$$

Отсюда следует, что при достаточно большом n выполнено (3).

Теорема 2. Пусть функция $F_1(\xi, z, t)$ является оригиналом изображения $p_\xi^n f(P, z)$ и функция $F_2(\xi, z, t)$ — оригиналом изображения $p_\xi^{n+2} f(P, z)$ ($P = p_t - p_\xi^2$; p_t, p_ξ — соответствующие параметры преобразования; по t — одностороннее преобразование Лапласа, по ξ — двухстороннее).

Тогда для достаточно большого числа n

$$\left| \frac{F_2(\xi, z, t)}{F_1(\xi, z, t)} \right| \sim \frac{n}{t}. \quad (5)$$

Доказательство. Функция

$$F_1(\xi, z, t) \doteq \frac{1}{2\pi i} p_\xi^n \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{\lambda^* t} f(\lambda, z) d\lambda^*.$$

Воспользуемся теоремой смещения. Обозначим $\lambda^* - p_\xi^2 = \lambda$; тогда получим

$$F_1(\xi, z, t) \doteq \frac{1}{2\pi i} p_\xi^n e^{p_\xi^2 t} \int_{\gamma^*-i\infty}^{\gamma^*+i\infty} e^{\lambda t} f(\lambda, z) d\lambda$$

или

$$F_1(\xi, z, t) = \frac{(-1)^n}{V\pi} \left(\frac{1}{2Vt} \right)^{n+1} e^{-\xi^2/4t} H_n \left(\frac{\xi}{2Vt} \right) \varphi(z, t), \quad (6)$$

где

$$\varphi(z, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma^* - i\infty}^{\gamma^* + i\infty} e^{\lambda t} f(\lambda, z) d\lambda.$$

Аналогично можно написать, что

$$F_2(\xi, z, t) = \frac{(-1)^{n+2}}{V\pi} \left(\frac{1}{2Vt} \right)^{n+3} e^{-\xi^2/4t} H_{n+2} \left(\frac{\xi}{2Vt} \right) \varphi(z, t). \quad (7)$$

Асимптотическое выражение полиномов Эрмита при достаточно большом n с четным значком ⁽¹⁾.

$$H_{2n}(x) = (-1)^n 2^n \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1) e^{1/2 x^2} \left[\cos x \sqrt{4n+1} + O \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \right) \right] \quad (8)$$

и с нечетным значком

$$H_{2n+1}(x) = (-1)^n 2^{n+1/2} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1) \sqrt{2n+1} e^{1/2 x^2} \left[\sin x \sqrt{4n+3} + O \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \right) \right]. \quad (9)$$

Приняв во внимание (6), (7), (8) или (9), получим (5).

Теорема 3. Пусть функция $F_1^*(\xi, z, t)$ является оригиналом изображения $p_\xi^n f(P, z)$ и функция $F_2^*(\xi, z, t)$ — оригиналом изображения $p_\xi^{n+1} f(P, z)$.

Тогда для достаточно большого числа n

$$\left| \frac{F_2^*(\xi, z, t)}{F_1^*(\xi, z, t)} \right| \sim \sqrt{\frac{n}{t}}.$$

Институт прикладной геофизики
Академии наук СССР

Поступило
22 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Смирнов, Курс высшей математики, 3, М., 1956.

А. Б. ВАСИЛЬЕВА

РАВНОМЕРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ К РЕШЕНИЮ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ ПРИ ПРОИЗВОДНОЙ И ПРИЛОЖЕНИЕ К КРАЕВЫМ ЗАДАЧАМ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 24 IX 1958)

Рассмотрим систему дифференциальных уравнений

$$\mu \frac{dz}{dt} = F(z, y, t), \quad \frac{dy}{dt} = f(z, y, t), \quad \mu \geq 0 \quad (1)$$

$$z|_{t=t^0} = z^0(\mu), \quad y|_{t=t^0} = y^0(\mu).$$

В заметке ⁽¹⁾ был указан способ построения приближенного решения системы (1) при достаточно малых значениях параметра μ и были рассмотрены приложения к краевым задачам для квазилинейных уравнений. Дадим теперь более тонкую оценку точности формулы приближенного решения, указанной в ⁽¹⁾, и рассмотрим приложения к некоторым краевым задачам для нелинейных уравнений.

Пусть уравнение $F(z, y, t) = 0$ имеет один или несколько корней $z = \varphi_i(y, t)$, определенных в области $D(y, t)$. Пусть один из этих корней $\varphi = \varphi(y, t)$, является изолированным и $\frac{\partial F}{\partial z}(\varphi(y, t), y, t) < 0$ в \bar{D} (условие устойчивости), т. е., если φ^* и φ^{**} — соседние с φ корни такие, что $\varphi^* < \varphi < \varphi^{**}$, то $F > 0$ между φ^* и φ и $F < 0$ между φ и φ^{**} . Пусть начальная точка (z^0, y^0, t^0) удовлетворяет условию $\varphi^*(y^0, t^0) < z^0 < \varphi(y^0, t^0)$ или $y^0, t^0 < z^0 < \varphi^{**}(y^0, t^0)$ (точка (z^0, y^0, t^0) лежит в области влияния корня $z = \varphi(y, t)$). Пусть функции $F(z, y, t)$, $f(z, y, t)$ обладают непрерывными частными производными по всем аргументам, F до $(n+1)$ -го порядка включительно, а f до n -го порядка включительно, а начальные значения y^0 обладают непрерывными производными по μ до n -го порядка включительно.

Назовем вырожденной системой k -го порядка, соответствующей системе (1), систему уравнений, которая получается из (1), если ее продифференцировать k раз по параметру μ и затем формально положить $\mu = 0$. Например, вырожденные системы нулевого и первого порядка будут иметь

$$0 = F(\bar{z}, \bar{y}, t), \quad \frac{d\bar{y}}{dt} = f(\bar{z}, \bar{y}, t)$$

$$\bar{z} = \varphi(\bar{y}, t), \quad \frac{d\bar{y}}{dt} = f(\bar{z}, \bar{y}, t);$$

$$\frac{d\bar{z}}{dt} = F_z(\bar{z}, \bar{y}, t)\bar{z}_\mu + F_y(\bar{z}, \bar{y}, t)\bar{y}_\mu,$$

$$\frac{d}{dt}\bar{y}_\mu = f_z(\bar{z}, \bar{y}, t)\bar{z}_\mu + f_y(\bar{z}, \bar{y}, t)\bar{y}_\mu.$$

Назовем присоединенной системой k -го порядка, соответствующей системе (1), систему уравнений, которая получается из (1) следующей операцией. Сделаем в (1) замену переменных $\frac{t-t^0}{\mu} = \tau$, затем представим y и z в виде формальных рядов $y = y_0(\tau) + \mu y_1(\tau) + \dots$, $z = z_0(\tau) + \mu z_1(\tau) + \dots$, подставим эти ряды в (1) и приравняем коэффициенты при одинаковых степенях μ . Получим таким образом уравнения, из которых последовательно определяются $z_0, y_0, z_1, y_1, \dots$. Систему уравнений для определения z_k, y_k и назовем присоединенной системой порядка k . Например присоединенная система нулевого порядка имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{dz_0}{d\tau} &= F(z_0, y_0, t^0), & \frac{dy_0}{d\tau} &= 0, \\ z_0|_{\tau=0} &= z_0^0, & y_0|_{\tau=0} &= y_0^0;\end{aligned}$$

присоединенная система первого порядка:

$$\begin{aligned}\frac{dz_1}{d\tau} &= F_z(z_0, y_0, t^0) z_1 + F_y(z_0, y_0, t^0) y_1 + F_t(z_0, y_0, t^0) \tau, \\ \frac{dy_1}{d\tau} &= f(z_0, y_0, t^0), \\ z_1|_{\tau=0} &= z_1^0, & y_1|_{\tau=0} &= y_1^0\end{aligned}$$

(здесь $z_i^0 = \frac{1}{i!} \frac{\partial^i}{\partial \mu^i} z^0|_{\mu=0}$, $y_i^0 = \frac{1}{i!} \frac{\partial^i}{\partial \mu^i} y^0|_{\mu=0}$).

Построим теперь функции Y_n, Z_n :

$$\begin{aligned}Y_n &= \bar{y} + \mu \bar{y}_\mu + \dots + \frac{\mu^n}{n!} \bar{y}_{\mu^n} + y_0 + \mu y_1 + \dots + \mu^n y_n - \\ &- (\bar{y}(t^0) + (t-t^0) \bar{y}_t(t^0) + \mu \bar{y}_\mu(t^0) + \dots + \frac{(t-t^0)^n}{n!} \bar{y}_{t^n}(t^0) + \\ &+ \frac{(t-t^0)^{n-1} \mu}{(n-1)! 1!} \bar{y}_{\mu t^{n-1}}(t^0) + \dots + \frac{\mu^n}{n!} \bar{y}_{\mu^n}(t^0)), \\ Z_n &= \bar{z} + \mu \bar{z}_\mu + \dots + \frac{\mu^n}{n!} \bar{z}_{\mu^n} + z_0 + \mu z_1 + \dots + \mu^n z_n - \\ &- (\bar{z}(t^0) + (t-t^0) \bar{z}_t(t^0) + \mu \bar{z}_{\mu t}(t^0) + \dots + \frac{(t-t^0)^n}{n!} \bar{z}_{t^n}(t^0) + \\ &+ \frac{(t-t^0)^{n-1} \mu}{(n-1)! 1!} \bar{z}_{\mu t^{n-1}}(t^0) + \dots + \frac{\mu^n}{n!} \bar{z}_{\mu^n}(t^0)),\end{aligned}\quad (2)$$

где $\bar{y}_{\mu^k}, \bar{z}_{\mu^k}$ — решение вырожденной системы уравнений k -го порядка удовлетворяющее начальному условию

$$\bar{y}_{\mu^k}(t^0) = k! y_k^0 + \int_0^\infty (-1)^k \tau^k f_{k-1}^{(k)} d\tau;$$

y_k, z_k — решение присоединенной системы k -го порядка, удовлетворяющее начальным условиям

$$y_k|_{\tau=0} = y_k^0, \quad z_k|_{\tau=0} = z_k^0;$$

f_{k-1} — $(k-1)$ -й коэффициент разложения функции $f(z_0 + \mu z_1 + \dots, y_0 + \mu y_1 + \dots, \mu \tau)$. Построенные функции Y_n, Z_n представляют собой приближенное решение системы (1).

Теорема 1. Если правые части системы (1) удовлетворяют указанным выше условиям, то для решения $y(t, \mu), z(t, \mu)$ системы (1) при достаточно малом $\mu \leq \mu_0$ справедливы неравенства

$$|y(t, \mu) - Y_n| < C \mu^{n+1}, \quad |z(t, \mu) - Z_n| < C \mu^{n+1},$$

де C — постоянная, не зависящая от μ и t для $t^0 \leq t \leq T$ (T — любое фиксированное число, для которого $\bar{y}(t)$ еще лежит в области устойчивости D).

Формулы (2) служат для построения приближенного решения задачи с начальными условиями, но могут быть также использованы для построения приближенного решения краевых задач. В настоящей заметке рассмотрим два типа краевых задач для уравнения второго порядка.

А. Рассмотрим краевую задачу

$$\mu y'' = F(y', y, t), \quad y'(0) = 0, \quad y(1) = 0, \quad 0 \leq t \leq 1. \quad (3)$$

Запишем (3) в виде системы

$$\mu \frac{dz}{dt} = F(z, y, t), \quad \frac{dy}{dt} = z, \quad z|_{t=0} = 0, \quad y|_{t=1} = 0 \quad (4)$$

и потребуем, чтобы эта система удовлетворяла условиям, указанным выше. Пусть $\varphi(y, t)$ — тот корень уравнения $F(z, y, t) = 0$, в области влияния которого лежат точки $(0, y^0, 0)$, где y^0 как угодно мало отличается от значения $\bar{y}|_{t=0}$, а \bar{y} — решение вырожденного уравнения нулевого порядка, удовлетворяющее условию $\bar{y}|_{t=1} = 0$. Применительно к данной задаче вспомогательные функции (2) специализируются следующим образом: $y_{\mu k}$ — решение вырожденной системы уравнений k -го порядка, удовлетворяющее начальному условию $\bar{y}_{\mu k}|_{t=1} = 0$; y_k, z_k — решение присоединенной системы уравнений, удовлетворяющее начальным условиям

$$y_k|_{\tau=0} = \frac{1}{k!} (\bar{y}_{\mu k}|_{t=0} - \int_0^\infty (-1)^k \tau^k z_{k-1}^{(k)} d\tau), \quad z_k|_{\tau=0} = 0, \quad \tau = \frac{t}{\mu}.$$

Теорема 2. Для всякого достаточно малого $\mu \leq \mu_0$ существует решение краевой задачи (3); функции Y_n, Z_n , специализированные как указано выше, представляют собой приближенное решение этой задачи, так что

$$|y(t, \mu) - Y_n| < C\mu^{n+1}, \quad \left| \frac{d}{dt} y(t, \mu) - Z_n \right| < C\mu^{n+1}.$$

де C — постоянная, не зависящая от μ и t при $\mu \leq \mu_0$ и $0 \leq t \leq 1$.

В частности, нулевым приближением (и предельной функцией для $y(t, \mu)$) является решение $\bar{y}(t)$ вырожденного уравнения нулевого порядка, удовлетворяющее условию $\bar{y}|_{t=1} = 0$.

Отметим, что метод без труда распространяется на случай более сложных краевых условий

$$\alpha y(0) + \alpha' y'(0) = 0, \quad \beta y(1) + \beta' y'(1) = 0, \quad \alpha' \neq 0.$$

В. Рассмотрим теперь краевую задачу

$$\mu y'' = F(y', y, t), \quad y(0) = 0, \quad y(1) = 0, \quad 0 \leq t \leq 1. \quad (5)$$

Предположим, что вырожденная система нулевого порядка

$$F(z, y, t) = 0, \quad \frac{dy}{dt} = z \quad (6)$$

имеет угловое решение. Под этим подразумевается следующее. Пусть $\varphi_{лев}$ и $\varphi_{пр}$ — два соседних корня — неустойчивый и устойчивый, и пусть $\bar{y}^{лев}$ — решение уравнения $\frac{d}{dt} \bar{y}^{лев} = \varphi_{лев}(\bar{y}^{лев}, t)$, удовлетворяющее условию $\bar{y}^{лев}|_{t=0} = 0$ и $\bar{y}^{пр}$ — решение уравнения $\frac{d}{dt} \bar{y}^{пр} = \varphi_{пр}(\bar{y}^{пр}, t)$, удовле-

творяющее условию $\bar{y}^{\text{пр}}|_{t=1}=0$, пересекаются в некоторой точке $t=t^0$ ($0 < t^0 < 1$).

Угловым решением системы (6) назовем функцию

$$\bar{y} = \begin{cases} \bar{y}^{\text{лев}}, & t \leq t^0 \text{ (левее } t^0), \\ \bar{y}^{\text{пр}}, & t \geq t^0 \text{ (правее } t^0). \end{cases} \quad (7)$$

Назовем левой вырожденной системой порядка k вырожденную систему порядка k , в построении которой участвует корень $\varphi_{\text{лев}}$, правой вырожденной системой порядка k вырожденную систему порядка k , в построении которой участвует корень $\varphi_{\text{пр}}$ (например, $\bar{y}^{\text{лев}}$, $\bar{y}^{\text{пр}}$ удовлетворяют левой вырожденной системе нулевого порядка, а $\bar{y}^{\text{лев}}$, $\bar{y}^{\text{пр}}$ удовлетворяют правой вырожденной системе нулевого порядка). Построим вспомогательные функции

$$Y_n = \begin{cases} Y_n^{\text{лев}}, & t \leq t^0; \\ Y_n^{\text{пр}}, & t \geq t^0; \end{cases} \quad Z_{n-1} = \begin{cases} Z_{n-1}^{\text{лев}}, & t \leq t^0; \\ Z_{n-1}^{\text{пр}}, & t \geq t^0. \end{cases}$$

Здесь $Y_n^{\text{лев}}$, $Z_{n-1}^{\text{лев}}$ определяются формулами (2) (при n и $n-1$), в которых все функции с чертой наверху надо снабдить индексом лев, при этом $\bar{y}_{\mu k}^{\text{лев}}$, $\bar{z}_{\mu k}^{\text{лев}}$ удовлетворяют левой вырожденной системе k -го порядка и начальному условию $\bar{y}_{\mu k}^{\text{лев}}|_{t=0}=0$; y_k, z_k удовлетворяют присоединенной системе k -го порядка и рассматриваются в промежутке $-\infty < \tau \leq 0$, а начальные значения $y_k|_{\tau=0}, z_{k-1}|_{\tau=0}$ определяются из системы

$$k! y_k|_{\tau=0} + (-1)^k \int_0^{\infty} \tau^k z_{k-1}^{(k)}(\tau, z_{k-1}|_{\tau=0}) d\tau = \bar{y}_{\mu k}^{\text{пр}}(t^0),$$

$$k! y_k|_{\tau=0} + (-1)^k \int_0^{-\infty} \tau^k z_{k-1}^{(k)}(\tau, z_{k-1}|_{\tau=0}) d\tau = \bar{y}_{\mu k}^{\text{лев}}(t^0);$$

кроме того $y_0|_{\tau=0} = \bar{y}^{\text{лев}}|_{t=t^0} = \bar{y}^{\text{пр}}|_{t=t^0}$; $Y_n^{\text{пр}}$, $Z_{n-1}^{\text{пр}}$ также определяются формулами (2), в которых функции с чертой наверху снабжены индексами пр, при этом $\bar{y}_{\mu k}^{\text{пр}}$, $\bar{z}_{\mu k}^{\text{пр}}$ удовлетворяют правой вырожденной системе k -го порядка и начальному условию $\bar{y}_{\mu k}^{\text{пр}}|_{t=1}=0$; y_k, z_k — те же функции, что и в выражениях $Y_n^{\text{лев}}$, $Z_{n-1}^{\text{лев}}$, только рассматриваемые на $0 \leq \tau < \infty$.

Теорема 3. Для всякого достаточно малого $\mu \leq \mu_0$ существует решение краевой задачи (5). Функции Y_n, Z_{n-1} представляют собой приближенное решение этой задачи, так что

$$|y(t, \mu) - Y_n| < C\mu^{n+1}, \quad \left| \frac{d}{dt} y(t, \mu) - Z_{n-1} \right| < C\mu^n,$$

где C — постоянная, не зависящая от μ и t при $\mu \leq \mu_0$ и $0 \leq t \leq 1$.

В частности, нулевым приближением для $y(t, \mu)$ и предельной функцией для него является угловое решение вырожденной системы нулевого порядка, т. е. функция (7).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Б. Васильева, ДАН, 123, № 4 (1958).

В. Н. ГОЛЬДБЕРГ

О СУЩЕСТВОВАНИИ, ЕДИНСТВЕННОСТИ И КОРРЕКТНОСТИ РЕШЕНИЯ ОДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ЗАДАЧИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 8 X 1958)

В работе ⁽¹⁾ А. Витт изучал установление автоколебаний в распределенной автоколебательной системе с нелинейным звеном. Однако А. Виттом не было проведено исследование корректности постановки рассматриваемой в работе нелинейной смешанной задачи для линейного уравнения гиперболического типа. Содержание настоящей заметки — доказательство корректности постановки задачи А. Витта

Для уравнения

$$L[u] \equiv u_{xx} - u_{tt} - 2\mu u_t = 0 \quad (1)$$

рассматривается следующая нелинейная смешанная задача: в прямоугольнике \bar{P}_T : $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq t \leq T$ ($0 < T < +\infty$) построить дважды непрерывно дифференцируемое решение уравнения, удовлетворяющее начальным условиям

$$u(x, 0) = \varphi(x), \quad u_t(x, 0) = \psi(x) \quad (2)$$

краевым условиям

$$u_x = -2\mu\Delta[1 - u^2]u_t \text{ при } x = 0; \quad (3)$$

$$u_x + \beta u_{tt} = -2\mu\beta u_t \text{ при } x = 1 \quad (4)$$

здесь μ, β, Δ — постоянные, $\Delta > 0$, $\mu > 0$, $\beta \neq 0$ и $1 - 2\mu\Delta > 0$.

п. 1. Для существования решения задачи (1) — (4) в \bar{P}_T необходимо выполнение следующих условий согласования:

$$\varphi'(0) = -2\mu\Delta[1 - \varphi^2(0)]\psi(0); \quad (5)$$

$$\psi'(0) = 4\mu\Delta\varphi(0)\psi^2(0) - 2\mu\Delta[1 - \varphi^2(0)][\varphi''(0) - 2\mu\psi(0)]; \quad (6)$$

$$\varphi'(1) + \beta\varphi''(1) = 0. \quad (7)$$

Теорема 1. Пусть функция $\varphi(x) \in C^2[0, 1]$, функция $\psi(x) \in C^1[0, 1]$ выполняются условия согласования (5), (6), (7). Тогда в прямоугольнике \bar{P}_T существует решение задачи (1) — (4).

Доказательство. Докажем существование решения в \bar{P}_1 . Построим

функции $\varphi^-(x) = \sum_{i=0}^2 \frac{\varphi^{(i)}(0)}{i!} x^i$ ($-1 \leq x \leq 0$) и $\varphi^+(x) = \sum_{i=0}^2 \frac{\varphi^{(i)}(1)}{i!} (x-1)^i$

($0 \leq x \leq 2$). Обозначим через $\psi^-(x)$ любую функцию класса $C^1[-1, 0]$ $\psi^{-(i)}(0) = \psi^{(i)}(0)$ ($i = 0, 1$) и через $\psi^+(x)$ — любую функцию класса $C^1[1, 2]$ $\psi^{+(i)}(1) = \psi^{(i)}(1)$ ($i = 0, 1$). На сегменте $[-1, +2]$ определим функции

$$\tilde{\varphi}(x) = \begin{cases} \varphi^-(x), & \text{если } x \in [-1, 0]; \\ \varphi(x), & \text{если } x \in [0, 1]; \\ \varphi^+(x), & \text{если } x \in [1, 2]. \end{cases} \quad \tilde{\psi}(x) = \begin{cases} \psi^-(x), & \text{если } x \in [-1, 0]; \\ \psi(x), & \text{если } x \in [0, 1]; \\ \psi^+(x), & \text{если } x \in [1, 2]. \end{cases}$$

Функция

$$u(x, t) = R[\tilde{\varphi}, \tilde{\psi}] \equiv 1/2 e^{-\mu t} [\tilde{\varphi}(x+t) + \tilde{\varphi}(x-t) + \\ + \int_{x-t}^{x+t} \left[\mu J_0(i\mu\zeta) + \frac{\partial J_0(i\mu\zeta)}{\partial t} \right] \tilde{\varphi}(\xi) d\xi + \int_{x-t}^{x+t} J_0(i\mu\zeta) \tilde{\psi}(\xi) d\xi], \quad (8)$$

где $\zeta = \sqrt{t^2 - (x - \xi)^2}$, есть дважды непрерывно дифференцируемое в $\bar{\Pi}$ решение уравнения (1), удовлетворяющее начальным условиям (2). Функция $u(x, t)$ удовлетворяет краевому условию (3) тогда и только тогда когда функция $\psi^-(x)$ есть решение уравнения

$$\psi^-(t) = A\psi^-(t) \equiv \left\{ S_0(t) + \int_{-t}^0 K(t, \xi) \psi^-(\xi) d\xi + \right. \\ + S_1(t) \left[S_2(t) + \int_{-t}^0 J_0(i\mu\zeta) |_{x=0} \psi^-(\xi) d\xi \right]^2 + \\ + \left[S_2(t) + \int_{-t}^0 J_0(i\mu\zeta) |_{x=0} \psi^-(\xi) d\xi \right]^2 \int_{-t}^0 K_2(t, \xi) \psi^-(\xi) d\xi \Big\} : \\ : \left\{ 1 - 2\mu\Delta + 2\mu\Delta \left[S_2(t) + \int_{-t}^0 J_0(i\mu\zeta) |_{x=0} \psi^-(\xi) d\xi \right]^2 \right\}, \quad (9)$$

где функции $S_i(t)$ и $K_j(t, \xi)$ выражаются через функции $J_0(i\mu\zeta)$, $\tilde{\varphi}(x)$, $\psi(x)$ и их производные. Докажем, что уравнение (9) имеет единственное решение в $C[-1, 0]$. Оператор A вполне непрерывен в $C[-1, 0]$ и порождает вполне непрерывное векторное поле $J - A$. Рассмотрим вполне непрерывное векторное поле $J - \lambda A$, где параметр $0 \leq \lambda \leq 1$. Можно показать, что если функции $\psi_\lambda(-t) \in C[-1, 0]$ и $(J - \lambda A)\psi_\lambda = 0$, то $\|\psi_\lambda\| = \max_{0 \leq t \leq 1} |\psi_\lambda(-t)| <$

$< R$, где постоянная R не зависит от выбранных λ и $\psi_\lambda(-t)$. Отсюда следует, что на сфере $\|\psi\| = R$ вполне непрерывные векторные поля J и $J - A$ гомотопны. Следовательно, в шаре $\|\psi\| < R$ существует по крайней мере одно решение уравнения (9) ⁽²⁾.

Из (5) и (6) следует выполнение условий $\psi^{(-i)}(0) = \psi^{(i)}(0)$ и непрерывная дифференцируемость решения уравнения (9) на сегменте $[-1, 0]$. Единственность решения уравнения (9) доказывается рассуждением от противного. Нетрудно показать существование функции $\psi^+(x)$ такой, что $u(x, t) = R[\tilde{\varphi}, \tilde{\psi}]$ удовлетворяет краевому условию (4). Построение решения задачи (1) — (4) в $\bar{\Pi}_T$ продолжается описанным методом.

В дальнейшем используется следующая теорема.

Теорема 2. Пусть функция $u(x, t) \in C^5(\bar{\Pi}_1)$ удовлетворяет уравнению (1) в прямоугольнике $\bar{\Pi}_1$ и краевым условиям $K_i[u] = 0$ ($i = 0, 1$) при $x = i$, $0 \leq t \leq 1$. Тогда на сегменте $[-1, 2]$ можно построить такую функцию $\varphi(x) \in C^2[-1, 2]$, $\bar{\varphi}(x) \in C^1[-1, 2]$, что $u(x, t) = R[\bar{\varphi}, \bar{\psi}]$ в любой точке прямоугольника $\bar{\Pi}_1$ ^{*}.

* Можно показать, что теорема о представлении решения смешанной задачи, принадлежащего классу $C^5(\bar{\Pi}_T)$, формулой решения задачи Коши, аналогичная теореме имеет место для гиперболического уравнения

$$u_{xx} - u_{tt} + a(x, t)u_x + b(x, t)u_t + c(x, t)u + f(x, t) = 0,$$

коэффициенты и свободный член которого трижды непрерывно дифференцируемы в прямоугольнике \bar{Q} : $-T \leq x \leq T+1$; $0 \leq t \leq T$.

Доказательство. Введем следующие обозначения: $u(x, 0) = \varphi(x)$, $u|_{t=0} = \phi(x)$, $u(i, t) = f_i(t)$, $u_x|_{x=i} = g_i(t)$ и $\frac{\partial^{(k)} u}{\partial x^k} \Big|_{x=i, t=j} = c_{ij}^{(k)}$ ($i, j = 0, 1; k = 0, 1, 2, 3, 4$). На сегменте $[-1, 0]$ построим функции $\varphi_{0,j}(x) = \sum_{k=0}^4 \frac{c_{0j}^{(k)}}{k!} x^k$. Существует такая функция $u_0(x, t) \in C^2(\bar{\Pi}_1^-; -1 \leq x \leq 0, 0 \leq t \leq 1)$, что $L[u_0] = 0$ в прямоугольнике $\bar{\Pi}_1^-$, $u_0(0, t) = f_0(t)$, $u_{0x}|_{x=0} = g_0(t)$ и $u_0(x, j) = \varphi_{0,j}(x)$ (3).

Аналогично в прямоугольнике $\bar{\Pi}_1^+$: $1 \leq x \leq 2; 0 \leq t \leq 1$ определим функцию $u_1(x, t)$. Очевидно, что $\frac{\partial^{(s)} u_l}{\partial x^{s_1} \partial t^{s_2}} \Big|_{x=l} = \frac{\partial^{(s)} u}{\partial x^{s_1} \partial t^{s_2}} \Big|_{x=l}$, $s = s_1 + s_2 = 0, 1, 2; l = 0, 1$. Обозначим $\phi_l(x) = \frac{\partial u_l}{\partial t} \Big|_{t=0}$. Положим

$$\bar{\varphi}(x) = \begin{cases} \varphi_{0,0}(x), & \text{если } x \in [-1, 0]; \\ \varphi(x), & \text{если } x \in [0, 1]; \\ \varphi_{1,0}(x), & \text{если } x \in [1, 2]; \end{cases} \quad \bar{\phi}(x) = \begin{cases} \phi_0(x), & \text{если } x \in [-1, 0]; \\ \phi(x), & \text{если } x \in [0, 1]; \\ \phi_1(x), & \text{если } x \in [1, 2]. \end{cases}$$

Легко видеть, что $u(P) = R[\bar{\varphi}, \bar{\phi}]$ в любой точке $P(x, t) \in \bar{\Pi}_1$.

Замечание. Теорема 2 имеет место для произвольного прямоугольника $\bar{\Pi}_T$ ($0 < T < +\infty$).

п. 2. В пространстве функций, k раз непрерывно дифференцируемых на сегменте $[ab]$, введем норму

$$\|f\|_k = \max_{a \leq x \leq b} \sum_{i=0}^k |f^{(i)}(x)|; \quad \|f\| = \max_{a \leq x \leq b} |f(x)|, \quad \text{если } f(x) \in C[ab].$$

В пространстве функций, имеющих в прямоугольнике $\bar{\Pi}_T$ все непрерывные производные до второго порядка включительно, введем в норму

$$\|u\|_{2, \bar{\Pi}_T} = \max_{P \in \bar{\Pi}_T} \sum_{i=0}^2 \left| \frac{\partial^{(i)} u}{\partial x^{i_1} \partial t^{i_2}} \right|; \quad \|u\|_{\bar{\Pi}_T} = \max_{P \in \bar{\Pi}_T} |u|, \quad \text{если } u(x, t) \in C(\bar{\Pi}_T).$$

Теорема 3. Решение задачи (1) — (4) единственно в прямоугольнике $\bar{\Pi}_T$.

Доказательство. Теорему 3 достаточно доказать для прямоугольника $\bar{\Pi}_1$. Пусть функции $u_1(x, t)$ и $u_2(x, t)$ — решения задачи (1) — (4) в $\bar{\Pi}_1$. Функция $u = u_1 - u_2$ удовлетворяет уравнению (1) в $\bar{\Pi}_1$, $u(x, 0) = 0$, $u|_{t=0} = 0$,

$$u_x + f(t)u_t - g(t)u = 0 \quad \text{при } x = 0; \quad (10)$$

$$u_x + \beta u_{tt} + 2\mu \beta u_t = 0 \quad \text{при } x = 1, \quad (11)$$

$$f(t) = 2\mu \Delta [1 - u_1^2(0, t)], \quad g(t) = 2\mu \Delta \left[(u_1 + u_2) \frac{\partial u_2}{\partial t} \right]_{x=0}.$$

В характеристическом треугольнике $G: t \geq 0, 0 \leq x - t, x + t \leq 1$ функция $u \equiv 0$. Обозначим через $K_0(x, t) = u_x(x, t) + f(t)u_t(x, t) - g(t)u(x, t)$ и через $K_1(x, t) = u_x(x, t) + \beta u_{tt}(x, t) + 2\mu \beta u_t(x, t)$. Выберем произвольное $\eta > 0$. По выбранному η найдется $\delta(\eta) > 0$ такое, что

$$\|K_0\|_{\bar{D}_0} < \eta, \quad \text{где } \bar{D}_0: 0 \leq x \leq \delta(\eta); 0 \leq t \leq 1; \quad (12)$$

$$\|K_1\|_{\bar{D}_1} < \eta, \quad \text{где } \bar{D}_1: 1 - \delta(\eta) \leq x \leq 1; 0 \leq t \leq 1. \quad (13)$$

Введем следующие обозначения: $x_1 = 1/2\delta(\eta)$, $x_2 = 1 - 1/2\delta(\eta)$, $t_1 = (V\sqrt{2} - 1) = \text{tg } 1/8\pi$, $t_1 = 1 - t_0$, $\bar{\Pi}_1^{(\eta)} = \{x_1 \leq x \leq x_2; t_0 \leq t \leq t_1\}$. В каждой точке $P(x, t)$ прямоугольника $\bar{\Pi}_1^{(\eta)}$ построим средние в смысле С. Л. Со-

болева от функции $u(x, t)$ с $h < \frac{1}{2}\delta(\eta)(\sqrt{2}-1)$ ⁽⁴⁾

$$u_h(x, t) = \frac{1}{xh^2} \int_{T_h} \omega(P, Q; h) u(Q) dQ; \quad T_h: Q(y, \tau), |P - Q| < h.$$

Очевидно, что $u_h(x, t_0) = 0$, $\frac{\partial u_h}{\partial t} \Big|_{t=t_0} = 0$ и функции $u_h(x, t)$ удовлетворяют уравнению (1) в $\bar{\Pi}_1^{(n)}$. Функции $u_h(x, t)$ удовлетворяют краевым условиям

$$\frac{\partial u_h}{\partial x} + f(t) \frac{\partial u_h}{\partial t} - g(t) u_h = \varepsilon_h(t) \quad \text{при } x = x_1,$$

$$\frac{\partial u_h}{\partial x} + \beta \frac{\partial^2 u_h}{\partial t^2} + 2\mu\beta \frac{\partial u_h}{\partial t} = \lambda_h(t) \quad \text{при } x = x_2,$$

где

$$\varepsilon_h(t) = \frac{1}{xh^2} \int_{T_h} \omega(x_1, t, Q; h) [u_y + f(t) u_\tau - g(t) u] dQ,$$

$$\lambda_h(t) = \frac{1}{xh^2} \int_{T_h} \omega(x_2, t, Q; h) K_1(Q) dQ.$$

Из неравенства (13) следует, что $|\lambda_h(t)| < \eta$.

Пусть $h_0 < \frac{1}{2}\delta(\eta)(\sqrt{2}-1)$ таково, что $|f(t) - f(\tau)| < \eta$ и $|g(t) - g(\tau)| < \eta$ если $|t - \tau| < h_0$. Тогда из неравенства (12) следует, что $|\varepsilon_h(t)| < M$ при $h < h_0$, где постоянная M не зависит от h . Применяя теорему 2 можно показать, что при $h < h_0$

$$\|u_h\|_{\bar{\Pi}_1^{(n)}} < C\eta, \quad (14)$$

где постоянная C не зависит от h и η . Из свойств средних, произвольности η и неравенства (14) вытекает, что $u \equiv 0$ в прямоугольнике $\bar{\Pi}_1$.

п. 3. Лемма 1. Пусть функция $u(x, t) \in C^2(\bar{\Pi}_1)$ есть решение задачи (1) — (4) в прямоугольнике $\bar{\Pi}_1$. Существует полином $P(x)$ с положительными коэффициентами, зависящими только от μ, Δ, β , такой, что $P(0) = 0$ и $\|u\|_{2, \bar{\Pi}_1} < P(L)$, если $\|\varphi\|_2 < L$ и $\|\psi\|_1 < L$.

Доказательство. В силу теоремы 3 функцию $u(x, t)$ можно построить методом, описанным в доказательстве теоремы 1. Утверждение леммы 1 получается после оценок $\|\psi^+\|_1$ и $\|\psi^-\|_1$.

Обозначим через $u_i(x, t)$ решение задачи (1) — (4) в прямоугольнике $\bar{\Pi}_1$ удовлетворяющее начальным условиям $u_i(x, 0) = \varphi_i(x)$ и $\frac{\partial u_i}{\partial t} \Big|_{t=0} = \psi_i(x)$ ($i = 1, 2$). Фиксируем функции $\varphi_1(x)$ и $\psi_1(x)$.

Теорема 4. По любому $\varepsilon > 0$ найдется такое $\delta(\varepsilon) > 0$ (зависящее вообще говоря, от выбранных $\varphi_1(x)$ и $\psi_1(x)$), что $\|u_1 - u_2\|_{2, \bar{\Pi}_T} < \varepsilon$, если $\|\varphi_1 - \varphi_2\|_2 < \delta$ и $\|\psi_1 - \psi_2\|_1 < \delta$.

Доказательство. Функция $u = u_1 - u_2$ есть решение уравнения (1) в прямоугольнике $\bar{\Pi}_T$, $u(x, 0) = \varphi_1(x) - \varphi_2(x)$, $u_t|_{t=0} = \psi_1(x) - \psi_2(x)$ и удовлетворяет краевым условиям (10), (11). Утверждение теоремы 4 следует из построения функции $u(x, t)$ методом, описанным в доказательстве теоремы 1, и оценки $\|u\|_{2, \bar{\Pi}_T}$. При этом используется лемма 1.

Автор выражает глубокую благодарность О. А. Олейник за обсуждение работы и замечания.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского.

Поступило
8 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Витт, ЖТФ, 4, в. 1 (1934). ² М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, М., 1956. ³ О. А. Лядженская, Смешанная задача для гиперболического уравнения, М., 1958. ⁴ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950.

Л. П. НИЖНИК

О СПЕКТРЕ ОБЩИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 18 IX 1958)

За последнее время появился ряд работ, в которых дана теория спектральных разложений для общих, вообще говоря и неэллиптических, самосопряженных операторов (1^{-3}) . Однако изучение спектральных разложений для конкретных неэллиптических операторов почти не проводилось, хотя подобные задачи, по-видимому, представляют интерес и с физической точки зрения. В настоящей заметке изучаются самосопряженность и спектр возмущенных дифференциальных операторов, рассматриваемых во всем пространстве, если основной оператор существенно неэллиптический и с постоянными коэффициентами.

Обычные методы исследования подобных вопросов для эллиптических уравнений (см., например, (4)) основываются в значительной мере на свойствах фундаментального решения, и поэтому мало применимы в нашем случае, так как требуемые свойства обобщенных фундаментальных решений недостаточно изучены. Основным приемом, применяемым нами, является переход к преобразованию Фурье и изучение фурье-образов исследуемых операторов.

1°. Установим некоторые вспомогательные факты относительно операторов в гильбертовом пространстве H . Пусть A — самосопряженный оператор в H ; $D(A)$ — его область определения; $R_z(A)$ — резольвента. Пусть C — симметрический оператор с областью определения $D(C)$, плотной в H .

Лемма 1. Если $D(A) \cap D(C)$ плотно в $D(A)$ в смысле графика оператора A и при некотором z $R_z(A)C$ — ограниченный оператор с нормой, меньшей 1, то замыкание оператора $A + C$, определенного на $D(A) \cap D(C)$, является самосопряженным оператором. Если, кроме того, оператор $R_z(A)C|_{R_z(A)}$ вполне непрерывный, то предельные спектры операторов A и $\overline{A + C}$ совпадают*.

В самом деле, если бы $\overline{A + C}$ не был самосопряженным оператором, то для z , $\text{Im } z \neq 0$, существовал бы элемент $\psi \in H$, $\psi \neq 0$, такой, что $\psi, (A + C)\psi = z(\psi, \psi)$ для любого $\psi \in D(A) \cap D(C)$. Обозначая $(A - \bar{z}E)\psi = h$, получаем $(\psi, h) + (\psi, CR_z(A)h) = 0$, или $(\psi, h) + ([R_z(A)C]\psi, h) = 0$. Но h плотны в H , значит $\psi = -[R_z(A)C]\psi$, что невозможно. Итак, оператор $\overline{A + C}$ самосопряженный. Далее положим $K_z = R_z(A) - R_z(\overline{A + C})$. Легко проверить, что K_z удовлетворяет операторному уравнению $K_z = [R_z(A)C]R_z(A) - [R_z(A)C]K_z$. Если выполнены условия леммы, то это уравнение имеет единственное решение в классе ограниченных операторов, а именно $K_z = [E + R_z(A)C]^{-1} \cdot [R_z(A)C]R_z(A)$. Отсюда следует, что K_z вполне непрерывен. Вместе с тем известно, что если резольвенты

* Предельные спектры операторов A и $\overline{A + C}$ совпадают, если оператор $R_z(A)C$ вполне непрерывный (9) . Условия леммы 1 несколько слабее условия полной непрерывности оператора $R_z(A)C$.

двух самосопряженных операторов отличаются на вполне непрерывный оператор, то их предельные спектры совпадают.

Пусть U — унитарный оператор в гильбертовом пространстве H , а T — линейный оператор с областью определения $D(T)$. Под унитарно эквивалентным оператором к T понимают оператор $\tilde{T} = UTU^{-1}$, $D(\tilde{T}) = UD(T)$.

Если T — самосопряженный оператор, то \tilde{T} тоже самосопряженный, при этом спектры T и \tilde{T} совпадают. Поэтому задача изучения спектра самосопряженного оператора T может быть сведена к изучению спектра \tilde{T} . В частности, если $H = L^2$, то в качестве U можно взять трансформацию Фурье — Планшереля. В дальнейшем будет рассматриваться только такой оператор U .

2°. Пусть E^m — вещественное m -мерное евклидово пространство точек $x = (x_1, \dots, x_m)$, а $\mathcal{P}(\xi) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}(x) \xi^{\alpha}$ — полином с комплексными достаточно гладкими коэффициентами от m переменных ξ_1, \dots, ξ_m ; $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_m)$, $\xi^{\alpha} = \xi_1^{\alpha_1} \dots \xi_m^{\alpha_m}$.

Полином $\mathcal{P}(\xi)$ порождает дифференциальное выражение $\mathcal{P}(D) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}(x) D^{\alpha}$ если вместо ξ_k подставить $\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}$. Это дифференциальное выражение определяет некоторый оператор P в L^2 , если на классе бесконечно дифференцируемых финитных функций C_0^{∞} положить $Pu = \mathcal{P}(D)u$. В дальнейшем под дифференциальным оператором, порожденным $\mathcal{P}(D)$, будет пониматься именно такой оператор. Дифференциальное выражение формально сопряженное к $\mathcal{P}(D)$, будем обозначать $\mathcal{P}^*(D)$.

Теорема 1. *Замыкание произвольного симметрического дифференциального оператора P с постоянными коэффициентами является самосопряженным оператором с чисто непрерывным спектром.*

Действительно, самосопряженность замыкания \tilde{P} эквивалентна самосопряженности замыкания \tilde{P} , поэтому, если это не так, то при незначительном $\epsilon > 0$ существует функция $\tilde{\varphi} \in L^2$, $\tilde{\varphi} \neq 0$, такая, что $(\tilde{P}\tilde{\varphi}, \tilde{\varphi}) = z(\tilde{\varphi}, \tilde{\varphi})$ для всех $\tilde{\varphi} \in \tilde{C}_0^{\infty}$, т. е. $\int \tilde{\varphi}(p) [\mathcal{P}(p) - z] \overline{\tilde{\varphi}(p)} dp = 0$. Так как функция $\tilde{\varphi}(p) [\mathcal{P}(p) - z]$ определяет линейный непрерывный функционал F на пространстве $S^{(6)}$, аннулирующийся на \tilde{C}_0^{∞} , которое плотно в S , то $F \equiv 0$. Это противоречит допущению, что $\tilde{\varphi} \neq 0$. Указанная в теореме структура спектра \tilde{P} вытекает из того, что \tilde{P} — оператор умножения на полином $\mathcal{P}(p)$.

3°. Для исследования спектра возмущенных дифференциальных операторов понадобятся следующие леммы:

Лемма 2. *Оператор $Jf = a(\xi) \int b(\xi - \eta) f(\eta) d\eta$ вполне непрерывен в L^2 , если для всех $\xi \in E^m$*

$$|b(\xi)| \leq \frac{C}{1 + |\xi|^{2m+1}}, \quad |a(\xi)| \leq C, \quad \int_{|\eta| \leq 1} |a(\xi - \eta)| d\eta \leq \frac{C}{1 + |\xi|^{\delta}},$$

где $\delta > 0$, C — константа.

Действительно, оператор J ограниченный. Можно показать, что при $n > \frac{m+1}{\delta} + 1$ оператор $(JJ^*)^n$ интегральный с ядром Гильберта — Шмидта, следовательно, вполне непрерывный. Выбирая $n = 2^k$, заключаем, что оператор $(JJ^*)^{2^k-1}$ тоже вполне непрерывный, так как $(JJ^*)^n = (JJ^*)^{2^k-1} \cdot [(JJ^*)^{2^k-1}]^*$. Значит, вполне непрерывный $(JJ^*)^{2^k-2}$ и т. д.

Следуя (7), полином $\mathcal{P}(\xi)$ будем называть полным, если равенство $\mathcal{P}(\xi + t\nu) = \mathcal{P}(\xi)$ при любом векторе ξ и скаляре t выполняется только

для $\nu = 0$. Иными словами, полином $\mathcal{P}(\xi)$ полный, если он существенно зависит от всех m переменных.

Будем говорить, что полином $Q(\xi)$ подчинен полиному $\mathcal{P}(\xi)$, если $\frac{|Q(\xi)|}{|\mathcal{P}(\xi)|+1} \leq C < \infty$ и $\frac{\tilde{Q}(\xi)}{\tilde{\mathcal{P}}(\xi)} \leq \frac{C}{1+|\xi|}$ для любого $\xi \in E^m$, где $\tilde{\mathcal{P}}(\xi) = \left[\sum_{\alpha} |\mathcal{P}^{(\alpha)}(\xi)|^2 \right]^{1/2}$ и $\mathcal{P}^{(\alpha)}(\xi) = D^{\alpha} \mathcal{P}(\xi)$.

Лемма 3. Если полином $Q(\xi)$ подчинен полному полиному $\mathcal{P}(\xi)$ и $\mathcal{P}(\xi) \geq \gamma > 0$, $\xi \in E^m$, то существует $\delta > 0$ и постоянная C такие, что

$$\int_{|\eta| \leq 1} \left| \frac{Q(\xi - \eta)}{\mathcal{P}(\xi - \eta)} \right| d\eta \leq \frac{C}{1 + |\xi|^{\delta}}.$$

Доказательство леммы основывается на том, что $\left| \frac{Q(\xi)}{\mathcal{P}(\xi)} \right| \leq C_1 < \infty$ для любого $\xi \in E^m$ и мера множества точек η , для которых $\left| \frac{Q(\xi - \eta)}{\mathcal{P}(\xi - \eta)} \right| > \frac{1}{|\xi|^{\delta}}$, есть $o(|\xi|^{-\delta})$.

Теорема 2. Пусть полиномы $Q_j(\xi)$ ($j = 1, \dots, k$) с постоянными коэффициентами подчинены полному полиному $\mathcal{P}(\xi)$ и $c_j(x)$ — достаточно быстро убывающие гладкие функции (имеют абсолютно суммируемые производные до порядка $q_j + 2m + 1$; q_j — степень полинома $Q_j(\xi)$). Тогда замыкание симметрического дифференциального оператора, порожденного выражением $\mathcal{P}(D) + \sum_{j=1}^k c_j(x) Q_j^*(D)$, является самосопряженным оператором, предельный спектр которого совпадает со спектром $\bar{\mathcal{P}}$.

Доказательство теоремы сводится к проверке на основании лемм 2 и 3 выполнимости условий леммы 1 для оператора, унитарно эквивалентного оператору, порожденному дифференциальным выражением, формально сопряженным к $\mathcal{P}(D) + \sum_{j=1}^k c_j(x) Q_j^*(D)$.

В частности, если в теореме 2 $\mathcal{P}(D)$ — эллиптическое выражение порядка r , то в качестве $Q_j(D)$ могут быть взяты любые дифференциальные выражения с постоянными коэффициентами порядка меньше r .

Если возмущающий оператор S^* в теореме 2 не симметрический, то спектр уравнения $Pu + Su = \lambda u$ состоит из некоторого вещественного множества и не более чем счетного множества комплексных чисел. При этом ни одна предельная точка спектра не может лежать вне вещественной оси.

В самом деле, на основании работы ⁽⁹⁾ для этого нужно показать, что оператор $R_z(\bar{P})S$ вполне непрерывный. Но унитарно эквивалентный оператор согласно леммам 2 и 3 вполне непрерывный, следовательно, вполне непрерывный и оператор $R_z(\bar{P})S$.

В заключение выражаю благодарность Ю. М. Березанскому за постановку задачи и ряд ценных замечаний.

Институт математики
Академии наук СССР

Поступило
17 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Гельфанд, А. Г. Костюченко, ДАН, 103, № 3 (1955). ² Ю. М. Березанский, Матем. сборн., 43 (85), № 1 (1957). ³ Г. И. Кац, ДАН, 119, № 1 (1958). ⁴ А. Я. Повзнер, Матем. сборн., 32 (74), № 1 (1953). ⁵ И. М. Глазман, ДАН, 80, № 2 (1951). ⁶ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Усп. матем. наук, 8, № 6 (1953). ⁷ L. Hörmander, Acta Math., 94, № 3—4 (1955). ⁸ М. Ш. Бирман, ДАН, 97, № 1 (1954). ⁹ И. М. Гельфанд, Усп. матем. наук, № 3 (1952).

А. Л. ОНИЩИК

О ТРАНЗИТИВНЫХ ГРУППАХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ КОМПАКТНЫХ ОДНОРОДНЫХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 12 IX 1958)

В работе рассматривается следующая задача, поставленная Е. Б. Дынкиным. Пусть \mathfrak{G} — компактная группа Ли, транзитивно и эффективно действующая на многообразии X ; требуется найти все подгруппы $\mathfrak{G}' \subset \mathfrak{G}$, транзитивно действующие на X . Эта задача решается для некоторого класса однородных многообразий, включающего, в частности, односвязные многообразия с положительной эйлеровой характеристикой. Полученные результаты применяются для вычисления максимальных связных групп аналитических автоморфизмов компактных комплексных однородных многообразий.

1. Пусть $\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$ — однородное пространство компактной группы* Ли \mathfrak{G} ; \mathfrak{G}' — замкнутая подгруппа группы \mathfrak{G} . Обозначим через G, H, G' алгебры Ли групп $\mathfrak{G}, \mathfrak{H}, \mathfrak{G}'$ соответственно. Легко доказать следующее утверждение

Лемма 1. Следующие три утверждения эквивалентны:

- а) группа \mathfrak{G}' транзитивна на многообразии $\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$;
- б) $G = G' + H$;
- в) группа \mathfrak{H} транзитивна на многообразии $\mathfrak{G}/\mathfrak{G}'$.

Подгруппу \mathfrak{H} компактной группы \mathfrak{G} мы будем называть R -подгруппой, если она содержится в некоторой собственной подгруппе группы \mathfrak{G} , имеющей тот же ранг, что \mathfrak{G} . Это понятие было впервые введено Е. Б. Дынкиным⁽¹⁾ для полупростых комплексных алгебр Ли. Наш основной результат состоит в следующем.

Теорема 1. Пусть \mathfrak{G} — простая компактная группа Ли, транзитивная на многообразии X , причем стационарная подгруппа $\mathfrak{H} \subset \mathfrak{G}$ является R -подгруппой. Пусть \mathfrak{G}' — замкнутая собственная подгруппа группы \mathfrak{G} , транзитивная на X . Обозначим через G, H, G', H' алгебры Ли групп $\mathfrak{G}, \mathfrak{H}, \mathfrak{G}', \mathfrak{G}' \cap \mathfrak{H}$ соответственно. Все вложения $G' \subset G$, возникающие таким образом, даются, с точностью до автоморфизмов алгебры G , таблицей 1.

Наметим доказательство этой теоремы. Пользуясь тем, что \mathfrak{H} — R -подгруппа, можно свести теорему к тому случаю, когда \mathfrak{H} — максимальная подгруппа максимального ранга в группе \mathfrak{G} . Пусть теперь \mathfrak{K} — некоторая компактная группа Ли. Тогда многочлен Пуанкаре группы \mathfrak{K} имеет вид

$$P(\mathfrak{K}, t) = \prod_{i=1}^n (1 + t^{2k_i-1}),$$
 где k_i — натуральные числа. Обозначим через $k(\mathfrak{K})$ наибольшее из чисел k_i . Пусть \mathfrak{L} — подгруппа максимального ранга в группе \mathfrak{K} и пусть $P(\mathfrak{L}, t) = \prod_{i=1}^n (1 + t^{2l_i-1})$. Тогда известно⁽³⁾, что мно

* Все рассматриваемые группы и их подгруппы предполагаются связными.




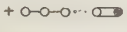
член Пуанкаре многообразия \mathbb{R}/\mathcal{Q} имеет вид

$$P(\mathbb{R}/\mathcal{Q}, t) = \prod_{i=1}^n (1 - t^{2k_i})(1 - t^{2l_i})^{-1}.$$

напишем его в виде $P(\mathbb{R}/\mathcal{Q}, t) = \prod_{i=1}^{\infty} (1 - t^{2i})^{a_i}$, где a_i — целые числа. Не-

трудно показать, что набор чисел $\{a_i\}$ ($i = 1, 2, \dots$) выражается через числа Бетти многообразия \mathbb{R}/\mathcal{Q} и, следовательно, является его топологическим инвариантом. Обозначим через $k(\mathbb{R}/\mathcal{Q})$ такое число k , что $a_k \neq 0$, но $a_i = 0$ для всех $i > k$.

Таблица 1

$G' \subset G$	\tilde{H}	H	H	X
$G_n \subset A_{2n-1}$ ($n > 1$) 	$A_{2n-2} + T$	$A_{2n-2} + T$	$C_{n-1} + T$	P^{2n-1}
		A_{2n-2}	C_{n-1}	S^{4n-1} или допускает S^{4n-1} в качестве двулистной накрывающей
$G_2 \subset B_3$ 	D_3	D_3	A_2	S^6
	$B_2 + T$	$B_2 + T$	$A_1 + T$	$G_{7,2}$
		B_2	A_1	$V_{7,2}$ или его универсальная накрывающая
$B_n \subset D_{n+1}$ ($n > 2$)  	$A_n + T$	$A_n + T$	$A_{n-1} + T$	$SO(2n+2)/U(n+1)$
		A_n	A_{n-1}	$SO(2n+2)/SU(n+1)$ или его универсальная накрывающая
	$n = 2m-1$	$C_m + T$	$C_{m-1} + T$	$SO(4m)/Q(m)$
		C_m	C_{m-1}	$SO(4m)/Sp(2m)$ или его универсальная накрывающая

В первом столбце таблицы указана схема линейного представления алгебры G' , реализующего вложение (см. добавление к (2)); во втором столбце указана максимальная подалгебра максимального ранга \tilde{H} , содержащая подалгебру H . В последнем столбце использованы следующие обозначения: P^k — k -мерное комплексное проективное пространство; S^k — k -мерная сфера; $G_{n,k}$ — грассманово многообразие k -мерных ориентированных подпространств n -мерного евклидова пространства R^n ; $V_{n,k}$ — штифелево многообразие ортонормированных k -реперов в R^n ; $Q(m)$ — унитарная кватернионная группа порядка m .

Через T обозначается одномерная алгебра Ли.

Лемма 2. Пусть \mathcal{Q} — собственная замкнутая подгруппа компактной группы Ли \mathbb{R} . Тогда:

- $k(\mathcal{Q}) \leq k(\mathbb{R})$;
- если \mathcal{Q} — подгруппа максимального ранга, не содержащая связных нормальных делителей группы \mathbb{R} , то $k(\mathcal{Q}) < k(\mathbb{R})$ и $k(\mathbb{R}/\mathcal{Q}) = k(\mathbb{R})$;
- если \mathbb{R} проста и $k(\mathcal{Q}) = k(\mathbb{R})$, то \mathcal{Q} проста и пара $\mathcal{Q} \subset \mathbb{R}$ содержится среди следующих пар: $C_n \subset A_{2n-1}$, $G_2 \subset B_3$, $B_n \subset D_{n+1}$, $G_2 \subset D_4$, $A_4 \subset E_6$.

Следствие. Пусть \mathcal{G} — простая компактная группа Ли, транзитивная на односвязном многообразии X положительной эйлеровой характеристики; \mathcal{G}' — собственная замкнутая подгруппа группы \mathcal{G} , транзитивная на X .



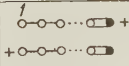
тивная на X . Тогда \mathfrak{G}' проста и пара $\mathfrak{G}' \subset \mathfrak{G}$ содержится среди пар указанных в пункте в) леммы 2.

Если \mathfrak{H} — максимальная подгруппа максимального ранга, то к многообразию $X = \mathfrak{G}/\mathfrak{H}$ применимо следствие из леммы 2. Окончание доказательства теоремы 1 состоит в рассмотрении всех возникающих здесь случаев, причем используется таблица максимальных подгрупп максимального ранга в простых группах ^(1,4).

Теорема 2. Пусть X — компактное многообразие положительной эйлеровой характеристики; \mathfrak{G} — компактная группа Ли, транзитивно и эффективно действующая на X . Если \mathfrak{G} содержит простую подгруппу, транзитивную на X , то и группа \mathfrak{G} проста.

2. Пусть X — комплексное аналитическое многообразие. Преобразование g многообразия X называется аналитическим автоморфизмом, если g и g^{-1} — аналитические преобразования.

Таблица 2

G	H	$A(X)$	$G \rightarrow A(X)$
G_n ($n > 1$)	$G_n[\alpha]$	A_{2n-1}	
G_2	$G_2[\alpha]$	B_3	
B_n ($n > 2$)	$B_n[\alpha_n]$	D_{n+1}	

Через $G[\alpha]$, где α — простой корень алгебры G , мы обозначаем подалгебру, порожденную корневыми векторами $e_\beta, e_{-\beta}$, отвечающими простым корням $\beta \neq \alpha$ алгебры G , а также векторами α и e_α ; простые корни мы нумеруем так же, как в ^(1,2). В последнем столбце указана схема представления, реализующего естественный гомоморфизм $G \rightarrow A(X)$.

Теорема 3. Пусть $X = \mathfrak{G}/\mathfrak{H}$ — компактное комплексное однородное многообразие простой комплексной группы Ли \mathfrak{G} , причем $\chi(X) > 0$. Обозначим через $G, H, A(X)$ алгебры Ли групп $\mathfrak{G}, \mathfrak{H}, \mathfrak{U}(X)$ соответственно. Тогда:

- группа $\mathfrak{U}(X)$ изоморфна присоединенной группе алгебры Ли $A(X)$;
- $A(X) = G$ за исключением случаев, указанных в таблице 2.

Для доказательства теоремы 3 заметим, что, как показал Маусима ⁽⁷⁾ группа $\mathfrak{U}(X)$ в нашем случае полупроста. Далее, если \mathfrak{K} и \mathfrak{L} — максимальные компактные подгруппы групп \mathfrak{G} и $\mathfrak{U}(X)$ соответственно, то \mathfrak{K} и \mathfrak{L} транзитивны на X . Так как \mathfrak{K} проста, то по теореме 2 группа \mathfrak{L} также проста, после чего теорема 3 выводится из теоремы 1.

Пусть теперь дано компактное многообразие $X = \mathfrak{G}/\mathfrak{H}$, где \mathfrak{G} — полупростая комплексная группа Ли, такое, что $\chi(X) > 0$. Если $\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_1 \dots \mathfrak{G}_r$ — разложение группы \mathfrak{G} в произведение простых нормальных делителей, то $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 \dots \mathfrak{H}_r$, где $\mathfrak{H}_i \subset \mathfrak{G}_i$, и $X = X_1 \times \dots \times X_r$, где $X_i = \mathfrak{G}_i/\mathfrak{H}_i$. Группы $\mathfrak{U}(X_i)$ могут быть вычислены при помощи теоремы 3. Для вычисления группы $\mathfrak{U}(X) = \mathfrak{U}(X_1 \times \dots \times X_r)$ можно воспользоваться следующей общей теоремой.

Теорема 4. Пусть X_1, X_2 — компактные комплексные аналитические многообразия. Тогда $\mathfrak{U}(X_1 \times X_2) \cong \mathfrak{U}(X_1) \times \mathfrak{U}(X_2)$.

Назовем аналитическим расслоением аналитического многообразия E аналитическое отображение p многообразия E на некоторое многообразие B , такое, что $p^{-1}(b)$ для всех $b \in B$ является связным по-

многообразием многообразия E без особенностей. Теорема 4 легко выводится из следующей леммы:

Лемма 3. Пусть $p: E \rightarrow B$ — аналитическое расслоение компактного многообразия E . Тогда всякий автоморфизм $g \in \mathfrak{A}(E)$ удовлетворяет условию: если $p(x_1) = p(x_2)$, то $pg(x_1) = pg(x_2)$.

Доказательство. Пусть $\{U_i\}$ — конечное покрытие многообразия B областями U_i , каждая из которых аналитически изоморфна шару в комплексном аффинном пространстве, и пусть $\{V_i\}$ — такое открытое покрытие многообразия B , что $\bar{V}_i \subset U_i$. Обозначим через W множество всех таких $g \in \mathfrak{A}(E)$, что $gp^{-1}(\bar{V}_i) \subset p^{-1}(U_i)$ для всех i . Тогда W — окрестность единицы в группе $\mathfrak{A}(E)$. Так как W порождает $\mathfrak{A}(E)$, то достаточно доказать лемму для $g \in W$. Пусть $g \in W$ и $p(x_1) = p(x_2) = y \in V_i$. Для всякой точки $x \in p^{-1}(y)$ имеем $pg(x) \in U_i$. Таким образом, pg отображает пространство $F_y = p^{-1}(y)$ в U_i . Так как U_i — шар в аффинном пространстве, а F_y — компактное аналитическое связное многообразие, то отображение $pg: F_y \rightarrow U_i$ постоянно. Поэтому $pg(x_1) = pg(x_2)$.

Отметим еще одно следствие из леммы 3:

Пусть E — компактное однородное многообразие $\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$, где \mathfrak{G} — комплексная группа Ли, и пусть $p: E \rightarrow B$ — аналитическое расслоение многообразия E . Тогда существует такая замкнутая аналитическая подгруппа $\tilde{\mathfrak{H}} \subset \mathfrak{G}$, содержащая \mathfrak{H} , что $B = \mathfrak{G}/\tilde{\mathfrak{H}}$, а p отождествляется с естественной проекцией $\mathfrak{G}/\mathfrak{H} \rightarrow \mathfrak{G}/\tilde{\mathfrak{H}}$.

Рассмотрим теперь компактное комплексное однородное многообразие $X = \mathfrak{G}/\mathfrak{H}$, где \mathfrak{G} — полупростая комплексная группа Ли, такое, что $\chi(X) = 0$. Из результатов работы ⁽⁶⁾ нетрудно вывести, что существует связная замкнутая аналитическая подгруппа $\tilde{\mathfrak{H}} \subset \mathfrak{G}$, обладающая следующими свойствами: $\mathfrak{H} \subset \tilde{\mathfrak{H}}$ и является нормальным делителем в $\tilde{\mathfrak{H}}$; $\mathfrak{T} = \tilde{\mathfrak{H}}/\mathfrak{H}$ — компактная абелева группа; если $\tilde{X} = \mathfrak{G}/\tilde{\mathfrak{H}}$, то $\chi(\tilde{X}) > 0$. Группа \mathfrak{T} аналитически действует на многообразии X по следующей формуле, где через $r(t)$ обозначен аналитический автоморфизм многообразия X , соответствующий элементу $t \in \mathfrak{T}$:

$$r(h\mathfrak{H})(g\mathfrak{H}) = gh\mathfrak{H} \quad (h \in \tilde{\mathfrak{H}}, g \in \mathfrak{G}).$$

Легко видеть, что X является аналитическим главным расслоенным пространством с базой \tilde{X} и группой \mathfrak{T} . Из компактности группы \mathfrak{T} следует, что автоморфизмы из этой группы содержатся в центре группы $\mathfrak{A}(X)$.

Теорема 5. Если $\mathfrak{A}(X) = \mathfrak{G}$, то группа $\mathfrak{A}(X)$ порождается аналитическими автоморфизмами из групп \mathfrak{G} и \mathfrak{T} .

Доказательство теоремы 5 основано на следующей лемме.

Лемма 4. Пусть X — связное компактное комплексное аналитическое многообразие такое, что $H^1(X, \mathbb{Z}) = 0$, и пусть \mathfrak{T} — комплексная абелева группа Ли. Тогда всякое аналитическое отображение $f: X \rightarrow \mathfrak{T}$ постоянно.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Б. Дынкин, Матем. сборн., 30, № 2, 349 (1952). ² Е. Б. Дынкин, Тр. Моск. матем. общ., 1, 39 (1952). ³ A. Borel, Ann. Math., 57, № 1, 115 (1953). ⁴ A. Borel, J. de Siebenthal, Comm. math. Helv., 23, 200 (1949—1950). ⁵ S. Bochner, D. Montgomery, Ann. Math., 48, № 3, 659 (1947). ⁶ Wang Hsien-Chung, Am. J. Math., 76, № 1 (1954). ⁷ Y. Matsushima, Nagoya Math. J., 11, 145 (1957). ⁸ D. Montgomery, Proc. Am. Math. Soc., 1, 467 (1950).

А. И. ПОВОЛОЦКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛОВОГО ПОРЯДКА ЛОКАЛЬНО ПРОСТОЙ КРИВОЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 19 IX 1958)

При исследовании псевдоаналитических функций, как показал Море ⁽¹⁾, большую роль играют две топологические характеристики различных локально простых замкнутых кривых: порядок $q(a)$ кривой относительно точки a , не лежащей на кривой, и угловой порядок p этой кривой.

Оказывается, между этими величинами существует тесная связь: угловой порядок p может быть выражен через порядки $q(a)$ относительно различных точек. На существование такой связи наше внимание обратил М. А. Красносельский. Настоящая заметка посвящена установлению этой связи.

1. Пусть Γ — плоская замкнутая кривая, являющаяся непрерывным и локально взаимно-однозначным образом окружности. На Γ определено положительное направление обхода. Пусть Γ имеет лишь конечное число точек самопересечения и самокасания, причем в каждой такой точке пересекаются или касаются лишь конечное число частичных дуг Γ . Каждую такую точку назовем узлом кривой Γ .

Плоскость, в которой лежит Γ , можно рассматривать как плоскость комплексного переменного z . Каждая непрерывная ветвь функции

$$\frac{1}{\pi} \operatorname{Arg}(z - a) \quad (a \notin \Gamma)$$

при полном обходе z кривой Γ в положительном направлении изменяется на целое число $q(a)$. Это число и называется порядком кривой Γ относительно точки a .

Величина $q(a)$ не изменяется при непрерывном изменении a , если в процессе этого изменения a не попадает на Γ . Поэтому для всех точек каждой односвязной области D , ограниченной частью Γ , величина $q(a)$ одна и та же. Следовательно, можно говорить о порядке кривой относительно односвязной области или, короче, о порядке области $q(D)$.

Рассматриваемая кривая Γ разбивает (z) -плоскость на конечное число m односвязных областей D_j ($j = 1, \dots, m$). Порядки этих областей обозначим $q(D_j)$ ($j = 1, \dots, m$). Заметим, что для области, содержащей бесконечно удаленную точку, порядок равен нулю. Для двух соседних областей, граничащих вдоль некоторой частичной дуги Γ , порядки отличаются на единицу, причем у области, лежащей слева от Γ (относительно положительного направления Γ), порядок больше.

2. Предположим теперь, что кривая Γ регулярна. В этом случае на Γ определено непрерывное поле касательных векторов единичной длины направления которых определяются направлением Γ . При полном обходе Γ в положительном направлении касательный вектор совершает поворот на угол $2\pi p$, кратный 2π . Целое число p называется угловым порядком Γ .

Угловой порядок можно определить и для кусочно-регулярной кривой. В тех точках этой кривой, где регулярность нарушается, определены две

касательные. Можно определить угол поворота (между $-\pi$ и π) одной из этих касательных (предыдущей) к другой. Число полных оборотов p касательной при обходе этой кривой в положительном направлении будет угловым порядком кривой.

Если кривая ограничивает односвязную область, то при обходе ее против часовой стрелки угловой порядок равен 1, а при обходе в обратном направлении -1 . При n -кратном обходе такой кривой угловой порядок равен n или $-n$.

3. Рассмотрим один из узлов A кривой Γ . Некоторые частичные дуги Γ , проходящие через A , соприкасаются друг с другом. Совокупность таких дуг назовем пучком. Некоторые пучки могут содержать лишь одну дугу. Количество пучков, проходящих через A , обозначим k . Каждые два пучка пересекают друг друга под некоторым углом.

Круговая окрестность точки A достаточно малого радиуса разбивается проходящими через нее дугами Γ на конечное число криволинейных секторов. Секторы между дугами одного пучка назовем секторами первого типа, у них центральные углы равны нулю. Секторы между пучками назовем секторами второго типа, у них центральные углы отличны от нуля.

В окрестности A произведем деформацию Γ так, чтобы центральные углы у секторов второго типа стали одинаковыми (равными π/k), но при этом должны сохраниться количество и порядок секторов, примыкающих к A , и не нарушиться регулярность Γ . Такая деформация, очевидно, не изменяет углового порядка Γ , количества областей D_j и их порядков $q(D_j)$.

Каждый сектор S_r принадлежит некоторой области D_j . Припишем сектору порядок $q(S_r)$, равный порядку этой области. Пусть q_1 — сумма порядков секторов первого типа в A , а q_2 — второго типа.

Индексом узла A назовем число $i(A)$, определенное равенством

$$i(A) = \frac{1}{2} \left(q_1 + \frac{k-1}{k} q_2 \right). \quad (1)$$

Видно, что индекс узла определяется порядками тех областей, которые примыкают к узлу.

4. Пусть A_j ($j = 1, \dots, n$) — узлы Γ , а $i(A_j)$ — их индексы.

Связь углового порядка Γ с порядками областей D_j устанавливается равенством

$$p = \sum_{j=1}^m q(D_j) - \sum_{j=1}^n i(A_j). \quad (2)$$

Докажем справедливость этого равенства. Рассмотрим сначала те из областей D_j , порядки которых равны 1. Пусть их количество m_1 . Границу каждой такой области ориентируем положительно. Эта ориентация на тех частях границы, которые отделяют рассматриваемые области от областей порядка 0, совпадает с направлением Γ . На остальных дугах границы, отделяющих рассматриваемые области от областей порядка 2, эта ориентация противоположна направлению Γ . Так как каждая область односвязна, то сумма поворотов касательных на границах рассматриваемых областей равна $2\pi m_1$.

Рассмотрим теперь области порядка 2, количество которых m_2 . Положительная ориентация границ этих областей совпадает с направлением Γ на границах с областями порядка 1 и противоположна направлению Γ на границах с областями порядка 3. Если каждую из этих m_2 границ обойти 2 раза в положительном направлении, то сумма поворотов касательных будет равна $2\pi \cdot 2m_2$.

В общей сумме $2\pi(m_1 + 2m_2)$ повороты касательных на дугах, отделяющих области порядка 1 от областей порядка 2, учитываются один раз в

направлении Γ , так как такие дуги проходятся один раз в отрицательном и дважды в положительном направлении Γ .

Повторим аналогичные рассуждения для областей порядка 3, 4 и т. д., а также для областей отрицательных порядков -1 , -2 и т. д. Границы областей порядка t , количество которых m_t , обходятся t раз в положительном направлении, если $t > 0$, и в отрицательном, если $t < 0$. Общая сумма поворотов касательных равна

$$2\pi \sum t m_t = 2\pi \sum_{j=1}^m q(D_j). \quad (3)$$

В этой сумме повороты касательной на всех дугах Γ учтены по одному разу в направлении Γ .

Величина (3) отличается от $2\pi r$ поворотами касательных в узловых точках. Найдем эти лишние повороты в каждом узле A_j . Если S_r — сектор первого типа узла A_j порядка $q(S_r)$, то при $q(S_r)$ -кратном обходе границы области, к которой принадлежит сектор, в A_j были произведены повороты на общий угол $\pi q(S_r)$. Если же S_r — сектор второго типа, то в A_j произведены повороты на общий угол $\left(\pi - \frac{\pi}{k}\right) q(S_r)$. Следовательно, всего в узле A_j произведено поворотов на угол $\pi \left(q_1 + \frac{k-1}{k} q_2\right) = 2\pi i(A_j)$, а во

всех узлах на угол $2\pi \sum_{j=1}^n i(A_j)$. Отсюда вытекает справедливость равенства (2).

5. Из (2) видно, что сумма индексов узлов есть число целое. Покажем, что и каждый индекс (1) является целым числом.

Деформацию Γ в окрестности узла A , не изменяющую количества и расположения секторов, можно произвести так, чтобы все дуги Γ , проходящие через A , образовали один пучок. Такая деформация не изменит ни углового порядка, ни порядков областей D_j , ни индексов остальных узлов, а потому не изменится и индекс узла A . Если q_1^* — новая сумма порядков секторов первого типа (это все секторы, кроме двух), то

$$i(A) = 1/2 q_1^*. \quad (4)$$

Порядки соседних секторов являются числами разной четности. Поэтому сумма порядков диаметрально противоположных секторов есть число четное, если количество пар секторов в A число четное, и эта сумма нечетна, если число пар секторов нечетно. Но в том и другом случае q_1^* — четное число, а следовательно, индекс $i(A)$ — число целое.

Заметим, что по формуле (4) индексы узлов подсчитываются более просто, чем по формуле (1).

Поступило
18 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Море, Топологические методы теории функций комплексного переменного, ИЛ, 1951.

М. Ф. ТИМАН

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ ПОЛНЫМ И ЧАСТНЫМИ НАИЛУЧШИМИ ПРИБЛИЖЕНИЯМИ ФУНКЦИЙ МНОГИХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 30 IX 1958)

В (2) нами доказана следующая теорема:

Если $f(x_1, \dots, x_k) \in L_p$, $1 \leq p \leq \infty$, то при $p > 1$

$$E_{n_1, \dots, n_k}(f)_{L_p} \leq C_p \min \{E_{n_{v_1}, \dots, n_{v_i}, \infty}(f)_{L_p} + E_{n_{v_i+1}, \dots, n_{v_k}}(f)_{L_p}\}, \quad (1)$$

$$v_r = 1, 2, \dots, k; \quad r = 1, 2, \dots, i,$$

при $p = 1$, $p = \infty$

$$E_{n_1, \dots, n_k}(f) \leq C \min \{(E_{n_{v_1}, \dots, n_{v_i}, \infty}(f) + E_{n_{v_i+1}, \dots, n_{v_k}, \infty}(f)) \ln n_{v_1} \dots \ln n_{v_i}\}, \quad (2)$$

$$v_r = 1, 2, \dots, k; \quad r = 1, 2, \dots, i; \quad i \leq [k/2],$$

где C_p и C — константы, не зависящие от функции f .

Здесь приняты те же обозначения, что и в (2).

Неравенство (2) в случае $k=2$ и $p=\infty$ получено С. Н. Бернштейном (1), обратившим внимание на то обстоятельство, что из неравенства (2) при $k=2$, $p=\infty$ для функции $f(x_1, x_2)$ с произвольно заданными $E_{n_1, \infty}(f)$ и $E_{n_2, \infty}(f)$ не вытекает известное неравенство (5)

$$E_{n_1, n_2}(f) \leq C \left\{ \omega\left(f; \frac{1}{n_1}\right) + \omega\left(f; \frac{1}{n_2}\right) \right\}, \quad (3)$$

где

$$\omega(f; h_1) = \sup_{|t_1| \leq h_1} \|f(x_1 + t_1, x_2) - f(x_1, x_2)\|,$$

$$\omega(f; h_2) = \sup_{|t_2| \leq h_2} \|f(x_1, x_2 + t_2) - f(x_1, x_2)\|;$$

C — абсолютная константа.

Ниже приводится неравенство для случаев $p=1$ и $p=\infty$, включающее себя неравенство (2) и дающее возможность получить неравенство (3) и другие неравенства для дифференцируемых функций, указанные в (1).

Теорема. Для всякой непрерывной периодической периода 2π по каждой из переменных функции $f(x_1, \dots, x_k)$ справедливо неравенство

$$E_{n_1, \dots, n_k}(f) \leq C \min \left\{ (E_{m_{v_1}, \dots, m_{v_i}, \infty}(f) + \right.$$

$$\left. + E_{n_{v_i+1}, \dots, n_{v_k}, \infty}(f) \ln \frac{n_{v_1}}{n_{v_1} - m_{v_1} + 1} \dots \ln \frac{n_{v_i}}{n_{v_i} - m_{v_i} + 1} \right\}, \quad (4)$$

$$v_r = 1, 2, \dots, k; \quad r = 1, 2, \dots, i; \quad i \leq [k/2]; \quad m_v \leq n_v,$$

где C не зависит от функции f , m_v , n_v .

Аналогичное неравенство имеет место и для интегрируемых функций ($p=1$), если вместо равномерных приближений рассматривать приближения в среднем.

Положив $m_{\nu_r} = n_{\nu_r}$ ($r = 1, 2, \dots, i$), получим неравенство (2). Если же $m_{\nu_r} = [\mu \gamma_{\nu_r}]$ ($r = 1, 2, \dots, i$), где $0 \leq \mu < 1$, то вместо неравенства (4) получим

$$E_{n_1, \dots, n_k}(f) \leq C_{\mu} \min \{E_{m_{\nu_1}, \dots, m_{\nu_i}, \infty}(f) + E_{n_{\nu_i+1}, \dots, n_{\nu_k}, \infty}(f)\}, \quad (5)$$

$$\nu_r = 1, 2, \dots, k; \quad r = 1, 2, \dots, i; \quad i \leq [k/2],$$

где C_{μ} — константа, не зависящая от функции f .

Из (5) непосредственно следует, что

$$E_{n_1, \dots, n_k}(f) \leq C_{\mu, k} \min \{E_{n_1, \infty}(f) + E_{m_1, \infty}(f) + \dots + E_{m_{r-1}, \infty}(f) + E_{m_{r+1}, \infty}(f) + \dots + E_{m_k, \infty}(f)\}, \quad r = 1, 2, \dots, k, \quad (6)$$

где $C_{\mu, k}$ — константа, не зависящая от функции f .

Доказательство неравенства (4) приведем лишь для функции двух переменных, так как для функций большого числа переменных оно проводится аналогично.

Пусть

$$S_{n_1}(f; x_1, x_2) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x_1 + t_1, x_2) D_{n_1}(t_1) dt_1,$$

где

$$D_n(t) = \frac{\sin^{1/2}(2n+1)t}{\sin^{1/2}t},$$

$$\sigma_{n_1, m_1}(f; x_1, x_2) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x_1 + t_1, x_2) \frac{D_{m_1}(t_1) + \dots + D_{n_1}(t_1)}{n_1 - m_1 + 1} dt_1.$$

Известно (4), что

$$\frac{1}{n-m+1} \int_0^{2\pi} |D_m(t) + \dots + D_n(t)| dt = \frac{4}{\pi} \ln \frac{n}{n-m+1} + O(1). \quad (7)$$

Пусть теперь $T_{n_2}(x_1, x_2)$ — тригонометрический многочлен, осуществляющий частное наилучшее приближение в равномерной метрике порядка n_2 по переменной x_2 , т. е.

$$E_{n_2, \infty}(f) = \|f(x_1, x_2) - T_{n_2}(x_1, x_2)\|.$$

Тогда очевидно, что в силу известных свойств сумм $\sigma_{n, m}(f)$ (3) и (7) получим

$$\begin{aligned} E_{n_1, n_2}(f) &\leq \|f(x_1, x_2) - \sigma_{n_1, m_1}(T_{n_2}; x_1, x_2)\| \leq \\ &\leq \|f(x_1, x_2) - \sigma_{n_1, m_1}(f; x_1, x_2)\| + \|\sigma_{n_1, m_1}(f - T_{n_2}; x_1, x_2)\| \leq \\ &\leq C \{E_{m_1, \infty}(f) + E_{n_2, \infty}(f)\} \ln \frac{n_1}{n_1 - m_1 + 1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Аналогично доказывается, что

$$E_{n_1, n_2}(f) \leq C \{E_{m_2, \infty}(f) + E_{n_1, \infty}(f)\} \ln \frac{n_2}{n_2 - m_2 + 1}. \quad (9)$$

Из (8) и (9) следует неравенство (4) для случая $k = 2$.

Днепропетровский сельскохозяйственный институт

Поступило
29 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Бернштейн, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, 38, 24 (1951).
² М. Ф. Тиман, ДАН, 112, № 1 (1957). ³ И. П. Натансон, Конструктивная теория функций, 1949. ⁴ С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., 4, 50 (1940). ⁵ С. Н. Бернштейн, ДАН, 59, 1379 (1948).

МАТЕМАТИКА

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ и А. А. САМАРСКИЙ

О СХОДИМОСТИ РАЗНОСТНЫХ СХЕМ В КЛАССЕ
РАЗРЫВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Многие разностные схемы, применяемые для решения дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами и сходящиеся в классе гладких коэффициентов, являются расходящимися в случае разрывных коэффициентов. Цель настоящей статьи — установить необходимые условия сходимости разностных схем в классе разрывных коэффициентов для уравнения

$$Lu = \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{p(x)} \frac{du}{dx} \right] = -f(x) \quad (0 < x < 1, 0 < m \leq p(x) \leq M), \quad (1)$$

также дать общую характеристику класса нормальных ⁽¹⁾ схем, удовлетворяющих необходимому условию сходимости.

п. 1. Рассмотрим класс дифференциальных операторов $L^{(p)}u$, определенных на интервале $0 < x < 1$, и соответствующую нормальную разностную схему (см. ⁽¹⁾) $L_h^{(p)}$, определенную на равномерной разностной сетке S_N : $x_0 = 0$, $x_1 = h, \dots, x_i = ih, \dots, x_N = Nh = 1$):

$$L_h^{(p)}y_i = \frac{1}{h^2} \left[\frac{y_{i+1} - y_i}{B_i} - \frac{y_i - y_{i-1}}{A_i} \right], \quad (2)$$

где $A_i = A[\bar{p}(s)]$, $B_i = B[\bar{p}(s)]$ при $\bar{p}(s) = p(x_i + sh)$ ($-1 < s < 1$); A и B — нормальные, т. е. линейные регулярные, положительные и не зависящие от h функционалы, удовлетворяющие условию взаимной симметрии ⁽²⁾.

п. 2. Будем называть $L_h^{(p)}$ квазиконсервативной разностной схемой, если $B_i = A_{i+1}$ или $B[p(x_i + sh)] = A[p(x_{i+1} + sh)]$ в классе $C_m(p)$. Если A и B — линейные регулярные функционалы, то условие квазиконсервативности означает, что: 1) функционал $A[\bar{p}(s)]$ определен для функций $\bar{p}(s)$, заданных на интервале $-1 < s < 0$, а $B[\bar{p}(s)]$ — на интервале $0 < s < 1$; 2) в классе разрывных коэффициентов $Q_m(\bar{p})$ $B[\bar{p}(s)] = A[\bar{p}(1+s)] + \Gamma[\bar{p}(s)]$, где $\Gamma[\bar{p}(s)]$ — нуль-функционал (см. ⁽²⁾).

Если условие $B_i = A_{i+1}$ выполняется и в классе $Q_m(p)$, то разностную схему $L_h^{(p)}$ мы будем называть консервативной схемой. В этом случае $B[\bar{p}(s)] = A[\bar{p}(1+s)]$ для $\bar{p}(s) \in Q_m$, и разностный оператор $L_h^{(p)}$ можно представить в виде

$$L_h^{(p)}y_i = \frac{1}{h^2} \left[\frac{y_{i+1} - y_i}{A_{i+1}} - \frac{y_i - y_{i-1}}{A_i} \right] = \frac{1}{h^2} \Delta \left(\frac{1}{A_i} \nabla y_i \right).$$

п. 3. Перейдем к изучению вопроса о сходимости в $Q_m(p)$ нормальной разностной схемы (2), имеющей 2-й порядок точности в $C_m(p)$ ($m \geq 3$). Предположим, что $p(x)$ из Q_m имеет разрыв 1-го рода в точке $x = \xi$ ($0 < \xi < 1$), причем $\xi = x_n + \theta h$, $0 \leq \theta \leq 1$, где $x_n = nh$ — узловая точка разностной сетки S_N ($h = 1/N$). Очевидно, что $\theta = \theta(h)$, $n = n(h)$.

Вычислим погрешность схемы $L_h^{(p)}$ в окрестности точки $x = \xi$. Если $p \in Q_m$ ($m \geq 3$), то погрешность аппроксимации

$$\varphi_i = L_h u_i - (Lu)_i = O(h^2) \quad \text{при } i \neq n, i \neq n+1,$$

где $u = u(x)$ — решение дифференциального уравнения (1).

Для φ_n и φ_{n+1} получаем выражения

$$\begin{aligned} \varphi_n = & \frac{\omega}{h} \left[\frac{\theta p_{\pi} + (1-\theta) p_{\pi}}{B_n} - \frac{p_{\pi}}{A_n} \right] + \frac{1}{B_n} [(1-\theta)^2 u''_{\pi} - \theta^2 u''_{\pi}] + \\ & + \frac{1}{A_n} (0,5 + \theta) u''_{\pi} - \left(\frac{1}{p} u' \right)'_{\pi} + O(h) = \varphi_n^0 + O(h), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{n+1} = & \frac{\omega}{h} \left[\frac{p_{\pi}}{B_{n+1}} - \frac{\theta p_{\pi} + (1-\theta) p_{\pi}}{A_{n+1}} \right] - \frac{1}{A_{n+1}} [(1-\theta)^2 u''_{\pi} - \theta^2 u''_{\pi}] + \\ & + \frac{1}{B_{n+1}} (1,5 - \theta) u''_{\pi} - \left(\frac{1}{p} u' \right)'_{\pi} + O(h) = \varphi_{n+1}^0 + O(h), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\omega = u'_{\pi}/p_{\pi} = u'_{\pi}/p_{\pi}$, $f_{\pi} = f(\xi - 0)$, $f_{\pi} = f(\xi + 0)$.

Если $p(x) \in Q_1^{\gamma}$, то $\varphi_i = O(h^{\gamma})$ при $i \neq n, i \neq n+1$; $\varphi_n = \varphi_n^0 + O(h^{\gamma})$, $\varphi_{n+1} = \varphi_{n+1}^0 + O(h^{\gamma})$; $|O(h^{\gamma})| < K h^{\gamma}$ ($\gamma > 0$); K — положительная постоянная, зависящая от выбора функции $p(x)$.

п. 4. Рассмотрим отрезок $[\bar{x}, \bar{x}]$, целиком лежащий внутри отрезка $[0, 1]$ и содержащий фиксированную точку $x = \xi$, $\bar{x} < \xi < \bar{x}$. Точка $x = \xi$ принадлежит некоторому интервалу сетки S_N , так что $x_n \leq \xi \leq x_{n+1}$. Рассмотрим разностное уравнение

$$L_h z_i = \frac{1}{h^2} \left[\frac{z_{i+1} - z_i}{B_i^h} - \frac{z_i - z_{i-1}}{A_i^h} \right] = -\phi_i \quad (\bar{x} < x_i < \bar{x}) \quad (5)$$

и предположим, что коэффициенты A_i^h, B_i^h и правая часть ϕ_i удовлетворяют условиям:

- I. Существуют такие $m > 0$ и $M > 0$, что $m \leq A_i^h \leq M$, $m \leq B_i^h \leq M$.
- II. Существует такое $b > 0$, что $x_i \geq e^{-bh}$ при $x_i > \xi + h$ ($i > n+1$); $x_i \leq e^{bh}$ при $x_i < \xi - h$ ($i < n$); $x_i = B_i^h / A_{i+1}^h$.
- III. $|\phi_i| < \rho(h)$, где $\rho(h) \rightarrow 0$ при $h = 1/N \rightarrow 0$, если $i \neq n$ и $i \neq n+1$.

Пусть z_i^h — решение уравнения (*), а $z(x, h)$ — полигональная функция.

Лемма 1. Если для уравнения (*) выполнены условия I, II, III и существует некоторая последовательность решений $z(x, h_N)$ уравнения (*), равномерно сходящаяся к нулю при $h_N \rightarrow 0$ ($N \rightarrow \infty$), то выполняется условие

$$\Delta(\xi, h) = h \left(\frac{\phi_n}{A_{n+1}^h} + \frac{\phi_{n+1}}{B_n^h} \right) = \rho(h) \rightarrow 0 \quad \text{при } h = h_N \rightarrow 0. \quad (5)$$

Лемма 2. Если выполнены условия леммы 1 и, кроме того: 1) $\phi_i = O(h^2)$ или $|\phi_i| < C_1 h^2$ при $i \neq n, i \neq n+1$; 2) $|z(x, h_N)| < C_2 h^2$ на некоторой последовательности сеток S_N , то выполняются условия

$$\Delta(\xi, h) = O(h^2), \quad \phi_n = O(1), \quad \phi_{n+1} = O(1). \quad (6)$$

п. 5. Обозначая $u(x)$ решение дифференциального уравнения $L^{(p)} u = -f(x)$, а y_i — решение уравнения $L_h^{(p)} y = -F_i^h$, $F_i^h = F[\bar{f}(s)]$, $\bar{f}(s) = f(x_i + sh)$, где F — нормальный симметричный функционал, удовлетворяющий условию нормировки $F[1] = 1$, получим для разности $z_i = y_i - u(x_i)$ уравнение

$$L_h^{(p)} z_i = -\phi_i, \quad \phi_i = \varphi_i + F_i^h - f(x_i).$$

Пусть $L_h^{(p)}$ — нормальная схема 2-го порядка аппроксимации; $p \in Q_1^*$, Q_0^* . Если $\xi = x_n + \theta h$ ($0 < \theta < 1$) — точка разрыва $p(x)$ и $f(x)$, то $\phi_i = O(h^r)$ при $i \neq n$, $i \neq n+1$ (условие III). Нетрудно убедиться в том, что условия II и III из п. 4 также выполнены. Подставляя в формулу (5) выражения (3) и (4) для φ_n и φ_{n+1} и учитывая, что $F_n^h - f(x_n) = O(1)$, $\varphi_{n+1} - f(x_{n+1}) = O(1)$, получим необходимое условие сходимости однородной разностной схемы $L_h^{(p)}$ в классе кусочно-непрерывных и кусочно-гладких коэффициентов $p(x)$. Это условие имеет вид:

$$\frac{B_n^h B_{n+1}^h}{p_n} - \frac{A_n^h A_{n+1}^h}{p_n} = \rho(h) \rightarrow 0 \quad \text{при } h \rightarrow 0. \quad (\delta)$$

Аналогично, подставляя в (6) выражения (3) и (4) для ψ_n и ψ_{n+1} , получим, в силу леммы 2, необходимые условия 2-го интегрального порядка точности схемы $L_h^{(p)}$ в $Q_m(p)$:

$$\frac{\psi_n}{A_{n+1}^h} + \frac{\psi_{n+1}}{B_n^h} = O(h), \quad \varphi_n = O(1), \quad \varphi_{n+1} = O(1).$$

п. 6. Пусть $L_h^{(p)}$ — нормальная, сходящаяся в $C_m(p)$ схема. Представим $p(x)$ в виде суммы $p(x) = \hat{p}(x) + \tilde{p}(x)$, где $\hat{p}(x) = p_n = p(\xi - 0)$ при $x < \xi$; $\tilde{p}(x) = \tilde{p}_n = p(\xi + 0)$ при $x > \xi$, а функция $\tilde{p}(x)$ непрерывна, причем $\tilde{p}(\xi) = 0$, $\tilde{p}_n = p_n$, $\tilde{p}_n = p_n$. Поэтому $A[\tilde{p}(x_n + sh)] = O(h)$, $B[\tilde{p}(x_n + sh)] = O(h)$, и, следовательно, $A_n = \hat{A}_n + O(h)$, $B_n = \hat{B}_n + O(h)$, где $\hat{A}_n = A[\hat{p}(x_n + sh)]$, $\hat{B}_n = B[\hat{p}(x_n + sh)]$.

Пользуясь функцией $\eta_\xi(x) = 1$ при $x < \xi$; $\eta_\xi(x) = 0$ при $x \geq \xi$, можно записать $\hat{p}(x) = \eta_\xi(x) p_n + (1 - \eta_\xi(x)) p_n$. Тогда будем иметь $\hat{A}_n = \alpha(\theta) p_n + [1 - \alpha(\theta)] p_n$, $\hat{B}_n = \beta(\theta) p_n + [1 - \beta(\theta)] p_n$, где $\alpha(\theta) = A[\eta_\theta(x)]$, $\beta(\theta) = B[\eta_\theta(x)]$ — характеристические функции регулярных линейных функций A и B (2).

Аналогично находим $\hat{A}_{n+1} = \alpha(-1 + \theta) p_n + [1 - \alpha(-1 + \theta)] p_n$, $\hat{B}_{n+1} = \beta(-1 + \theta) p_n + [1 - \beta(-1 + \theta)] p_n$. Необходимое условие сходимости (δ) можно записать в виде

$$\frac{\hat{B}_n \hat{B}_{n+1}}{p_n} - \frac{\hat{A}_n \hat{A}_{n+1}}{p_n} = \rho(h). \quad (\delta')$$

Нашей задачей является предельный переход при $N \rightarrow \infty$ ($h = 1/N \rightarrow 0$) в условии (δ'). При этом необходимо сначала рассмотреть возможные пределы функции $\theta = \theta(1/N) = N\xi - n$, когда $N \rightarrow \infty$, пробегая любую последовательность возрастающих чисел $N_1, N_2, \dots, N_k, \dots$. В дальнейшем мы будем опираться на следующую теорему П. Л. Чебышева (4):

Если a — количество несоизмеримое, то найдется бесконечное множество таких целых чисел x, y , при которых выражение $y - ax$ будет разниться с каким-либо данным количеством b менее, чем на $2/x$. Одни из этих величин x, y будут давать $y - ax > b$, другие $y - ax < b$.

Из теоремы Чебышева следует, что для иррационального ξ и любого $0 < \theta_0 < 1$: 1) существует бесконечная последовательность таких сеток с шагом $\bar{h}_k = 1/\bar{N}_k$, что $\lim_{\bar{N}_k \rightarrow 0} \theta = \theta_0 + 0$, т. е. $\theta \rightarrow \theta_0$ справа; 2) су-

ществует бесконечная последовательность таких $S_{\bar{N}_k}$ с шагом $\bar{h}_k = 1/\bar{N}_k$, что $\theta \rightarrow \theta_0$ слева при $\bar{N}_k \rightarrow \infty$.

Отметим, что: а) если θ_0 — рациональное число, то найдется такое ξ , что равенство $\theta(1/N) = \theta_0$ имеет место для бесконечного множества разностных сеток S_{N_k} ; б) если θ_0 — иррациональное число, то, каково бы ни было ξ , равенство $\theta_0 = \theta(1/N) = N\xi$ — n возможно не более, чем для одного значения N , т. е. не более, чем для одной разностной сетки.

п. 7. Потребуем теперь, чтобы наша нормальная схема $L_h^{(p)}$ удовлетворяла необходимому условию (δ) в $Q_m(p)$. Выбирая произвольное $0 \leq \theta_0 \leq 1$ и совершая предельный переход по последовательности сеток S_{N_k} (или $S_{\bar{N}_k}$) при $\bar{N}_k \rightarrow \infty$, а также учитывая симметрию схемы, условия нормировки $\alpha(1) = A[1] = 1$, $\beta(1) = B[1] = 1$ и положительность функционалов A и B получим: 1) $\beta(\xi) = 0$ при $-1 < \xi < 0$; $\alpha(\xi) = 1$ при $0 < \xi < 1$; 2) $\beta(\xi) = \alpha(-1 + \xi)$ в точках непрерывности α и β .

Отсюда следует, что условию сходимости (δ) удовлетворяет только квазиконсервативная схема $B[\bar{p}(s)] = A[\bar{p}(1+s)] + \Gamma[\bar{p}(s)]$, где $\Gamma[\bar{p}(s)] = \sum_{j=1}^{\infty} \gamma(\xi_j) [p_{\pi}(\xi_j) - p_{\pi}(\xi_j)]$ — нуль-функционал. В силу значения б) п. 6 условия нормирования проводится только по иррациональным особым точкам функционала Γ .

Лемма 3. На любой последовательности разностных сеток S_{N_k}

$$\Gamma[p(x_i + sh_{N_k})] = \rho(h_{N_k}) \rightarrow 0 \text{ при } N_k \rightarrow \infty.$$

Отсюда следует, что найденной нами схеме эквивалентна консервативная схема, для которой $\beta(\xi) = \alpha(-1 + \xi)$ при всех $0 < \xi < 1$. Учитывая условия симметрии, найдем $\alpha(\xi) = 0,5 + \omega(\xi + 0,5)$, где $\omega(t)$ — произвольная нечетная функция ограниченной вариации: $\omega_{\pi}(-t) = -\omega_{\pi}(t)$, удовлетворяющая условию нормировки $\omega(0,5) = 0,5$.

п. 8. Рассматривая сходимость для однородного уравнения и пользуясь следующим определением сходимости: разностная схема $L_h^{(p)}$ сходится к дифференциальному оператору $L^{(p)}$ в заданном классе коэффициентов (p) , если для любого решения $u(x)$ уравнения $L^{(p)}u = 0$ с коэффициентами заданного класса найдется такое решение разностного уравнения $L_h^{(p)}y_i = 0$, что на любой последовательности сеток S_{N_k} полигональная функция $y(x)$ равномерно сходится к $u(x)$ при $h = 1/N_k \rightarrow 0$, т. е. $|y(x, h) - u(x)| < \rho(h) \rightarrow 0$, можно формулировать теоремы:

Теорема 1. Если нормальная разностная схема $L_h^{(p)}$ сходится к $Q_1^{\chi}(p)$, то она квазиконсервативна.

Теорема 2. Для всякой сходящейся в $Q_1^{\chi}(p)$ квазиконсервативной нормальной схемы $L_h^{(p)}$ существует эквивалентная ей в смысле сходимости консервативная схема.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
13 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 122, № 4 (1958). ² А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 122, № 2 (1958). ³ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 108, № 3 (1956) ⁴ П. Л. Чебышев, Полн. собр. соч. 1, М.—Л., 1944, стр. 271.

В. А. ЯКУБОВИЧ

ОСЦИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ КАНОНИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 22 IX 1958)

Рассмотрим систему

$$dx/dt = JH(t)x, \quad (1)$$

где x — $2k$ -мерный вектор; $H(t) = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta^* & \gamma \end{pmatrix}$; $\alpha = \alpha^*$, $\gamma = \gamma^*$; $J = \begin{pmatrix} 0 & I_k \\ -I_k & 0 \end{pmatrix}$; I_k — единичная матрица порядка k ; $H(t) = H(t)^*$ — вещественная $2k \times 2k$ симметрическая матрица-функция, $0 \leq t < \infty$.

Все коэффициенты дифференциальных уравнений будем предполагать, оговаривая этого особо, вещественными функциями, интегрируемыми по Лебегу на любом конечном интервале.

1°. Обозначим \mathfrak{G} группу симплектических матриц, т. е. вещественных $2k \times 2k$ -матриц X , удовлетворяющих соотношению $X^*JX = J$. Как известно, для любого t матрицант уравнения (1) $X(t) \in \mathfrak{G}$.

И. М. Гельфандом и В. Б. Лидским показано (1), что группа \mathfrak{G} гомеоморфна топологическому произведению связного и односвязного топологического пространства на окружность \mathbb{R} . Угол φ , определяющий положение точки на \mathbb{R} , называется (1) аргументом соответствующей матрицы X , $\varphi = \text{Arg}_0 X$. $\text{Arg}_0 X$ — многозначная функция на \mathfrak{G} , каждая из ветвей которой непрерывна; поэтому приращение аргумента вдоль непрерывной кривой $X(t)$, которое будем обозначать $\Delta \text{Arg}_0 X(t)$, определяется однозначно. Если кривая замкнута, то $\Delta \text{Arg}_0 X(t) = 2n\pi$. Целое число n называется индексом замкнутой кривой $X(t)$.

Определение 1. Будем называть аргументом симплектической матрицы X любую определенную на \mathfrak{G} счетнозначную вещественную функцию такую, что: 1) если $(\text{Arg } X)_0$ — одно из значений $\text{Arg } X$, то остальные являются $(\text{Arg } X)_n = (\text{Arg } X)_0 + 2n\pi$, $n = \pm 1, \pm 2, \dots$; 2) каждое из значений $(\text{Arg } X)_n$ является непрерывной функцией X ; 3) существует непрерывная замкнутая кривая $U_0(t) \in \mathfrak{G}$ индекса 1 такая, что $\Delta \text{Arg } U_0(t) = 2\pi$ **. Следующая теорема показывает, что все подобные «аргументы» в определенном смысле равноправны.

Теорема 1. Если $X(t)$ — замкнутая кривая индекса n , то

* Приведем подробнее это определение. Пусть $X = SU$, где S — положительно-определенная и U — ортогональная матрицы. Из $X \in \mathfrak{G}$ следует (1), что $S \in \mathfrak{G}$, $U \in \mathfrak{G}$. Матрица U имеет вид $U = \begin{pmatrix} u_1 & u_2 \\ -u_2 & u_1 \end{pmatrix}$, где $\omega = u_1 + iu_2$ — унитарная матрица, $\det \omega = e^{i\varphi}$. По определению $\varphi = \text{Arg}_0 X$.

** Свойство 2) понимается в следующем смысле: для любой матрицы $X_0 \in \mathfrak{G}$ и любого фиксированного значения $\text{Arg } X_0$, которое мы обозначим $(\text{Arg } X_0)_n$, по любому $\epsilon > 0$ можно указать $\delta > 0$ такое, что при $\|X - X_0\| < \delta$ найдется значение $\text{Arg } X$, которое мы обозначим $(\text{Arg } X)_n$, такое, что $|(\text{Arg } X_0)_n - (\text{Arg } X)_n| < \epsilon$. При этом для любой непрерывной кривой $X(t)$ значения $(\text{Arg } X(t))_n$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, образуют счетное семейство непрерывных функций. Поэтому приращение $\Delta \text{Arg } X(t) = (\text{Arg } X(1))_n - (\text{Arg } X(0))_n$ определяется однозначно, чем и оправдывается формулировка свойства 3).

$\Delta \operatorname{Arg} X(t) = 2n\pi$. Замкнутую кривую $X(t)$ можно стянуть в группе в точку тогда и только тогда, если $\Delta \operatorname{Arg} X(t) = 0$.

Пусть $X = \begin{pmatrix} U_1 & U_2 \\ V_1 & V_2 \end{pmatrix} \in \mathfrak{G}$. Приведем некоторые из возможных определений аргумента матрицы X : $\operatorname{Arg}_1 X = \operatorname{Arg} \det(U_1 + iU_2)$, $\operatorname{Arg}_2 X = \operatorname{Arg} \det(V_1 + iV_2)$, $\operatorname{Arg}_3 X = \operatorname{Arg} \det(U_1 - iV_1)$, $\operatorname{Arg}_4 X = \operatorname{Arg} \det(U_2 - iV_2)$, $\operatorname{Arg}_5 X = \sum_{j=1}^k \operatorname{Arg} \rho_j^{(+)}$, где $\rho_j^{(+)}$ — собственные значения первого рода матрицы X^* .

Определение $\operatorname{Arg}_5 X$ было использовано в работе (3). Доказательство теоремы 1 повторяет доказательство теоремы 1.3 в работе (3).

Аргументы $\operatorname{Arg}' X$ и $\operatorname{Arg}'' X$ будем называть эквивалентными, если существует постоянная $c > 0$ такая, что для любой непрерывной кривой $X(t) \in \mathfrak{G}$ выполнено $|\Delta \operatorname{Arg}' X(t) - \Delta \operatorname{Arg}'' X(t)| < c$.

Для дальнейшего важную роль играет следующая теорема:

Теорема 2. Все аргументы $\operatorname{Arg}_j X$, $j = 0, \dots, 5$, эквивалентны.

Можно привести примеры неэквивалентных определений аргумента. Но мы будем понимать под $\operatorname{Arg} X$ одно из $\operatorname{Arg}_j X$ или какое-либо определение аргумента, эквивалентное перечисленным.

2°. Пусть $X(t)$ — матрицант уравнения (1).

Определение 2. Уравнение (1) называется колебательным, если $\operatorname{Arg} X(t)$ — неограниченная, и неколебательным, если $\operatorname{Arg} X(t)$ — ограниченная функция при $t \rightarrow +\infty$.

Будем называть уравнение (1) уравнением положительного типа, если существует определение аргумента $\operatorname{Arg} X = \operatorname{Arg}_* X$, эквивалентное $\operatorname{Arg}_j X$, $j = 0, \dots, 5$, такое, что $\operatorname{Arg}_* X(t)$ является монотонно возрастающей функцией t . Таким образом, в случае колебательности уравнения (1) положительного типа матрицант $X(t)$ при $t \rightarrow \infty$ бесконечно «закручивается» в «торе» \mathfrak{G} , в случае неколебательности подобный «угор» закручивания $\Delta \operatorname{Arg}_* X(t) \Big|_{t=0}^{t=\infty}$ — конечная величина.

Пусть $U(t), V(t)$ — абсолютно непрерывные матрицы-функции, удовлетворяющие условиям: а) $UV^* = VU^*$; б) из $Uz = Vz = 0$ следует $z = 0$. Пусть $R = UU^* + VV^*$, $G = \frac{dU}{dt} V^* - \frac{dV}{dt} U^*$. Тогда $G = G^*$, $R = R^*$.

и $\frac{d}{dt} \operatorname{Arg} \det(U + iV) = \sum_{j=1}^k \lambda_j(t)$, где $\lambda_j(t)$ — корни уравнения $\det[G(t) - \lambda R(t)] = 0$. Используя эту формулу или несколько дополняя доказательство теоремы 2 и 3 (4), получим:

Теорема 3. Пусть в уравнении (1) $\gamma(t) \geq 0$, $\operatorname{Sp} \gamma(t) > 0$. Тогда уравнение (1) является уравнением положительного типа и $\operatorname{Arg}_* X = \operatorname{Arg}_1 X$.

Теорема остается справедливой, если вместо матрицы γ взять матрицу α (тогда $\operatorname{Arg}_* X = \operatorname{Arg}_2 X$).

Систему векторов x_1, \dots, x_k будем называть изотропной системой, если $(Jx_j, x_h) = 0$, $j, h = 1, \dots, k$. Так как для любых решений $x_1(t), x_2(t)$ уравнения (1) $(Jx_1(t), x_2(t)) = \text{const}$, то для того, чтобы получить изотропную систему решений, достаточно взять в качестве начальных значений любую изотропную систему векторов. Будем обозначать $\|x_1, \dots, x_k\| = \begin{pmatrix} U \\ V \end{pmatrix}$ матрицу со столбцами x_1, \dots, x_k (U и V — квадратные $k \times k$ -матрицы).

Скалярную функцию $\varphi(t) \neq 0$ будем называть колебательной, если она имеет бесконечно много нулей $t_n \rightarrow +\infty$, и неколебательной в противном случае.

* В дополнение к определению М. Г. Крейна (2) рода собственных значений, лежащих на единичной окружности, мы считаем здесь собственные значения, лежащие вне единичной окружности, собственными значениями первого рода и вне ее — второго рода.

Теорема 4. Пусть в уравнении (1) $\gamma(t) \geq 0$ * и x_1, \dots, x_k — произвольная изотропная система линейно независимых вещественных решений, $\|x_1\| \dots \|x_k\| = \begin{pmatrix} U \\ V \end{pmatrix}$ такая, что $\det U(t) \neq 0$. Тогда уравнение (1) колебательно или неколебательно одновременно с функцией $\det U(t)$.

3°. Рассмотрим векторное уравнение

$$\frac{d}{dt} \left[R(t) \frac{dy}{dt} \right] + P(t)y = 0, \quad (2)$$

где y — k -мерный вектор; $R(t) = R(t)^* > 0$; $P(t) = P(t)^*$; $R(t)^{-1}$ и $P(t)$ — интегрируемые по Лебегу на любом конечном интервале вещественные $k \times k$ -матрицы-функции. Полагая $x_1 = y$, $x_2 = R \frac{dy}{dt}$, $x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$, мы сведем (2) к равносильному уравнению (1) с матрицей $H(t) = \begin{pmatrix} P & 0 \\ 0 & R^{-1} \end{pmatrix}$, которое будем называть соответствующим уравнению (2). По теореме 3 это уравнение будет уравнением положительного типа.

Определение 3 (Штернберг, Блисс, Рейд ^(5,6)). Уравнение (2) называется колебательным, если для любого $t_0 > 0$ найдутся числа $t_1 > t_0$ и решение $y(t) \neq 0$ уравнения (2) такое, что $y(t_1) = y(t_2) = 0$, неколебательным в противном случае.

Штернбергом установлена ⁽⁵⁾ (на основании результатов Блисса и Рейда ⁽⁶⁾) для уравнения (2) теорема, близкая по формулировке к теореме 4, где, однако, колебательность понимается в смысле определения 3. Используя эту теорему, получим:

Теорема 5. Уравнение (2) колебательно (неколебательно) в смысле определения 3 тогда и только тогда, если колебательно (неколебательно) в смысле определения 2 соответствующее ему уравнение (1) **.

4°. Скалярное уравнение

$$\sum_{j=0}^k (-1)^j [\varphi_j(t) \eta^{(k-j)}]^{(k-j)} = 0, \quad \varphi_0(t) > 0 \quad (3)$$

решением вектора x с элементами $\xi_j = \eta^{(j-1)}$, $j = 1, \dots, k$, $\xi_{j+k} = \varphi_{k-j} \xi_{j+1} - \xi_{k+j+1}$, $j = 1, \dots, k$, $\xi_{2k} = \varphi_0 \xi_k'$ сводится к уравнению (1), которое мы будем называть соответствующим уравнению (3). В этом уравнении — диагональная матрица с диагональными элементами $-\varphi_1, \dots, -\varphi_k$; — диагональная матрица с диагональными элементами $0, \dots, 0$, φ_0^{-1} и — жорданов ящик, отвечающий нулевому собственному значению. По теореме 3 это уравнение будет положительного типа.

Определение 4. (И. М. Глазман ⁽⁸⁾, Л. Д. Николенко ⁽⁹⁾). Уравнение (3) называется колебательным, если для любого $t_0 > 0$ найдется решение $\eta(t) \neq 0$, имеющее по крайней мере два k -кратных нуля $t_1 > t_0$, и неколебательным в противном случае.

Теорема 6. Уравнение (3) колебательно (неколебательно) в смысле определения 4 тогда и только тогда, если колебательно (неколебательно) в смысле определения 2 соответствующее ему уравнение (1).

Используя оценки для различных определений аргумента, можно получить различные достаточные условия колебательности и неколебательности уравнений (1), (2), (3); мы здесь на этом не останавливаемся.

5°. Рассмотрим уравнение

$$dx/dt = J[H_0(t) + \lambda H_1(t)]x \quad (4)$$

* Здесь и в дальнейшем условие $\gamma \geq 0$ ($\gamma > 0$) для симметрической матрицы γ означает, что $(\gamma c, c) \geq 0$ ($(\gamma c, c) > 0$ при $c \neq 0$).

** После установления эквивалентности определений 2 и 3 видно, что теорема 4 не только усиливает соответствующее утверждение Штернберга (лемма 3.1 ⁽⁵⁾ или лемма ⁽⁷⁾).

с самосопряженными краевыми условиями, например, вида

$$x(\tau) = Sx(0),$$

где $S \in \mathfrak{G}$. Мы будем предполагать, что почти всюду в $(0, \tau)$ $H_1(t) \geq 0$ и что из условий $dz/dt = H_0(t)z$, $H_1(t)z = 0$ следует $z = 0$. При этих предположениях собственные значения λ_j могут быть лишь вещественными. Различным собственным значениям отвечают ортогональные собственные векторы: $\int_0^\tau (H_1 x_j, x_h) dt = 0$ при $j \neq h$.

Классический случай, когда $H_1(t) > 0$ почти всюду, хорошо изучен. Представляет трудности лишь случай вырождения, когда $\det H_1(t) = 0$ на множестве положительной меры. В этом случае может существовать конечное число собственных значений или их может не существовать вовсе. В работах М. Г. Крейна^(2,10), наряду с другими результатами, указавшим необходимым и достаточное условие того, чтобы краевая задача (4) — (5) (при $H_0 \equiv 0$) имела по крайней мере одно собственное значение, а также достаточное условие того, чтобы их было бесконечно много. При изучении подобных вопросов может быть полезной следующая теорема:

Теорема 7. Обозначим $X(t, \lambda)$ матрицант уравнения (4). Тогда чтобы краевая задача (4) — (5) имела бесконечно много собственных значений $\lambda_n \rightarrow \infty$ ($\lambda_n \rightarrow -\infty$), необходимо и достаточно, чтобы существовал $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \text{Arg } X(\tau, \lambda) = \infty$ ($\lim_{\lambda \rightarrow -\infty} \text{Arg } X(\tau, \lambda) = -\infty$).

Отметим, что при сделанных предположениях $\text{Arg}_3 X(\tau, \lambda)$ является неубывающей функцией λ ; поэтому существуют бесконечные или конечные пределы $\lim_{\lambda \rightarrow \pm\infty} \text{Arg}_3 X(\tau, \lambda)$.

Очевиден геометрический смысл теоремы 7: если $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \text{Arg } X(\tau, \lambda) = \infty$, то «точка» $X(\tau, \lambda)$, бесконечно «закручиваясь» в «торе» \mathfrak{G} , бесчисленное множество раз попадает на «поверхность» $\det(X - S) = 0$; соответствующие значения λ и будут собственными значениями.

Пусть $h_1(t) \leq \dots \leq h_{2k}(t)$ — собственные значения матрицы $H_1(t)$.

Можно получить следующий признак: если $\int_0^\tau \sum_{j=1}^k h_j(t) dt > 0$, то краевая задача (4) — (5) имеет бесчисленное множество собственных значений $\lambda_n \rightarrow \infty$, $\lambda_{-n} \rightarrow -\infty$ при $n \rightarrow \infty$.

Из теоремы 7 следует также, что краевая задача для уравнения $d^2y/dt^2 + [P(t) + \lambda Q(t)]y = 0$, $P(t) = P(t)^*$, $Q(t) = Q(t)^*$ почти всюду имеет бесчисленное множество собственных значений $\lambda_n \rightarrow \infty$, если на множестве положительной меры $\text{Sp } Q(t) > 0$.

Аналогичным образом наглядный геометрический смысл приобретают результаты И. М. Глазмана⁽⁸⁾ о связи осцилляционных свойств уравнений вида (4) и свойств спектра соответствующих дифференциальных операторов на бесконечном интервале, $\tau = \infty$.

Научно-исследовательский институт
математики и механики

Поступило
15 IX 1958

Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Гельфанд, В. Б. Лидский, Усп. матем. наук, **10**, в. 1 (63) (1955).
- ² М. Г. Крейн, Сборн. Памяти Александра Александровича Андропова, ИАН СССР, 1955, стр. 414.
- ³ В. А. Якубович, Матем. сборн., **44**, в. 3, 313 (1955).
- ⁴ В. Б. Лидский, ДАН, **102**, № 5 (1955).
- ⁵ R. L. Sternberg, Duke Math. J., **19**, 311 (1952).
- ⁶ Г. А. Блисс, Лекции по вариационному исчислению, ИЛ, 1955.
- ⁷ J. H. Barrett, Portugaliae Math., **14**, № 3—4 (1955).
- ⁸ И. М. Глазман, ДАН, **118**, № 3 (1958); **119**, № 3 (1958).
- ⁹ Л. Д. Николенко, ДАН, **114**, № 3 (1955).
- ¹⁰ М. Г. Крейн, Прикл. матем. и мех., **19**, в. 6 (1955).

Д. М. КЛИМОВ

О ДВИЖЕНИИ ГИРОСКОПА В КАРДАНОВОМ ПОДВЕСЕ С НЕАКСИАЛЬНО НАСАЖЕННЫМ РОТОРОМ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 8 X 1958)

Нутационные колебания гироскопа в кардановом подвесе сопровождаются уходом его по внешней оси, если внешнее и внутреннее кольца не перпендикулярны между собой в момент начала колебаний ^(1,2). Как известно, ввиду наличия трения в осях подвеса нутационные колебания быстро затухают и перестают служить причиной указанного ухода гироскопа. В настоящей работе показано, что ошибка в насадке ротора вызывает незатухающие колебания, вследствие которых в случае неперпендикулярности рамок карданова подвеса возникает систематический уход гироскопа по внешней оси.

1. Условия задачи и системы координат. Рассмотрим движение гироскопа в кардановом подвесе на неподвижном основании, центр тяжести которого совпадает с центром карданова подвеса. Силы трения в осях подвеса отсутствуют. Пусть, далее, ось симметрии ротора и ось его вращения образуют между собой угол ε (рис. 1). Считаем, что собственная угловая скорость вращения ротора есть величина постоянная (это условие довольно точно выполняется, если гироскоп имеет мотор).

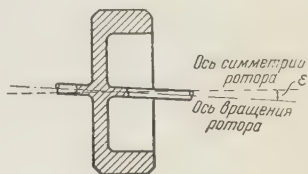


Рис. 1

Свяжем с неподвижным пространством систему координат $\xi\eta\zeta$, с внешним кольцом систему $x_1y_1z_1$, с внутренним кольцом систему $x_2y_2z_2$; при этом: ось вращения внешнего кольца x_1 совпадает с осью ξ ; y_1 является осью вращения внутреннего кольца, z_2 — осью вращения ротора. Начала координат указанных и вводимых далее систем совпадают с центром карданова подвеса. Углы поворота внешнего и внутреннего колец обозначим через α и β (рис. 2).

Неподвижно с ротором свяжем системы координат $xуz$ и $x_ry_рz_р$. Оси x и $x_р$ совпадают, z направлена по оси z_2 , $z_р$ — по оси симметрии ротора. Угол собственного вращения ротора обозначим через φ (рис. 3). Вследствие сделанного предположения $d\varphi/dt = \varphi' = \omega = \text{const}$, $\varphi = \omega t$.

2. Уравнения движения гироскопа. Обозначим экваториальный и полярный моменты инерции ротора через A и C , моменты инерции внутреннего кольца относительно осей x_2 , y_2 , z_2 через A_2 , B_2 , C_2 , момент инерции внешнего кольца относительно оси его вращения через A_1 .

Далее, обозначая кинетическую энергию внешнего кольца, внутреннего кольца и ротора гироскопа соответственно через T_1 , T_2 и $T_р$, имеем:

$$2T_1 = A_1\alpha'^2,$$

$$2T_2 = A_2\alpha'^2 \cos^2 \beta + B_2\beta'^2 + C_2\alpha'^2 \sin^2 \beta,$$

$$2T_р = A(\alpha' \cos \beta \cos \varphi + \beta' \sin \varphi)^2 + A[(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \beta' \cos \varphi) \cos \varepsilon - (\alpha' \sin \beta + \omega) \sin \varepsilon]^2 + C[(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \beta' \cos \varphi) \sin \varepsilon + (\alpha' \sin \beta + \omega) \cos \varepsilon]^2,$$

откуда, складывая, находим

$$2T = (A_1 + A_2 \cos^2 \beta + C_2 \sin^2 \beta) \alpha'^2 + b_2 \beta'^2 + A (\alpha' \cos \beta \cos \varphi + \beta' \sin \varphi)^2 + \\ + A [(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \beta' \cos \varphi) \cos \varepsilon - (\alpha' \sin \beta + \omega) \sin \varepsilon]^2 + \\ + C [(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \beta' \cos \varphi) \sin \varepsilon + (\alpha' \sin \beta + \omega) \cos \varepsilon]^2.$$

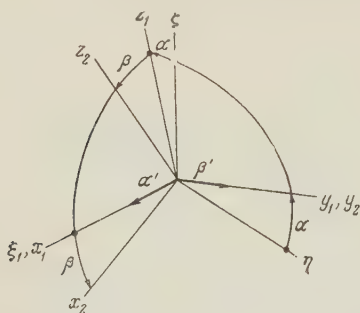


Рис. 2

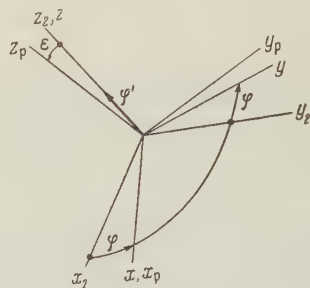


Рис. 3

Уравнения движения гироскопа имеют вид:

$$(A_1 + A_2 \cos^2 \beta + C_2 \sin^2 \beta) \alpha'' - 2(A_2 - C_2) \alpha' \beta' \sin \beta \cos \beta + \\ + A (\alpha'' \cos \beta \cos \varphi - \alpha' \beta' \sin \beta \cos \varphi - \alpha' \omega \cos \beta \sin \varphi + \beta'' \sin \varphi + \\ + \beta' \omega \cos \varphi) \cos \beta \cos \varphi + A (\alpha' \cos \beta \cos \varphi + \beta' \sin \varphi) (-\beta' \sin \beta \cos \varphi - \\ - \omega \cos \beta \sin \varphi) + A [(-\alpha'' \cos \beta \sin \varphi + \alpha' \beta' \sin \beta \sin \varphi - \alpha' \omega \cos \beta \cos \varphi + \\ + \beta'' \cos \varphi - \beta' \omega \sin \varphi) \cos \varepsilon - (\alpha'' \sin \beta + \alpha' \beta' \cos \beta) \sin \varepsilon] (-\cos \beta \sin \varphi \cos \varepsilon - \\ - \sin \beta \sin \varepsilon) + A [(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \beta' \cos \varphi) \cos \varepsilon - (\alpha' \sin \beta + \\ + \omega) \sin \varepsilon] (\beta' \sin \beta \sin \varphi \cos \varepsilon - \omega \cos \beta \cos \varphi \cos \varepsilon - \beta' \cos \beta \sin \varepsilon) + \\ + C [(-\alpha'' \cos \beta \sin \varphi + \alpha' \beta' \sin \beta \sin \varphi - \alpha' \omega \cos \beta \cos \varphi + \beta'' \cos \varphi - \\ - \beta' \omega \sin \varphi) \sin \varepsilon + (\alpha'' \sin \beta + \alpha' \beta' \cos \beta) \cos \varepsilon] (-\cos \beta \sin \varphi \sin \varepsilon + \\ + \sin \beta \cos \varepsilon) + C [(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \beta' \cos \varphi) \sin \varepsilon + \\ + (\alpha' \sin \beta + \omega) \cos \varepsilon] (\beta' \sin \beta \sin \varphi \sin \varepsilon - \omega \cos \beta \cos \varphi \sin \varepsilon + \beta' \cos \beta \cos \varepsilon) = 0, \quad (1)$$

$$B_2 \beta'' + A [(-\alpha'' \cos \beta \sin \varphi + \alpha' \beta' \sin \beta \sin \varphi - \alpha' \omega \cos \beta \cos \varphi + \beta'' \cos \varphi - \\ - \beta' \omega \sin \varphi) \cos \varepsilon - (\alpha'' \sin \beta + \alpha' \beta' \cos \beta) \sin \varepsilon] \cos \varphi \cos \varepsilon + \\ + A [(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \beta' \cos \varphi) \cos \varepsilon - (\alpha' \sin \beta + \omega) \sin \varepsilon] (-\omega \sin \varphi \cos \varepsilon) + \\ + A (+\alpha'' \cos \beta \cos \varphi - \alpha' \beta' \sin \beta \cos \varphi - \alpha' \omega \cos \beta \sin \varphi + \beta'' \sin \varphi + \\ + \beta' \omega \cos \varphi) \sin \varphi + A (\alpha' \cos \beta \cos \varphi + \beta' \sin \varphi) \omega \cos \varphi + \\ + C [(-\alpha'' \cos \beta \sin \varphi + \alpha' \beta' \sin \beta \sin \varphi - \alpha' \omega \cos \beta \cos \varphi + \beta'' \cos \varphi - \\ - \beta' \omega \sin \varphi) \sin \varepsilon + (\alpha'' \sin \beta + \alpha' \beta' \cos \beta) \cos \varepsilon] \cos \varphi \sin \varepsilon + \\ + C [(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \beta' \cos \varphi) \sin \varepsilon + (\alpha' \sin \beta + \omega) \cos \varepsilon] (-\omega \sin \varphi \sin \varepsilon) + \\ + (A_2 - C_2) \alpha'^2 \sin \beta \cos \beta + A (\alpha' \cos \beta \cos \varphi + \beta' \sin \varphi) \alpha' \sin \beta \cos \varphi - \\ - A [(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \beta' \cos \varphi) \cos \varepsilon - (\alpha' \sin \beta + \\ + \omega) \sin \varepsilon] \alpha' (\sin \beta \sin \varphi \cos \varepsilon - \cos \beta \sin \varepsilon) - C [(-\alpha' \cos \beta \sin \varphi + \\ + \beta' \cos \varphi) \sin \varepsilon + (\alpha' \sin \beta + \omega) \cos \varepsilon] \alpha' (\sin \beta \sin \varphi \sin \varepsilon + \cos \beta \cos \varepsilon) = 0.$$

3. Приближенное решение уравнений движения гироскопа. Пусть $\beta(t) = \beta_0 + y(t)$, где $\beta_0 = \beta(0)$. Будем считать ε и y малыми величинами и пренебрегать в уравнениях (1) членами с их квадратами и более высокими степенями. Напротив, угловые скорости не считаются малыми величинами, поэтому в уравнениях (1) сохраняются члены с их

произведениями и члены такого же порядка малости. При сделанных предположениях уравнения (1) переписутся следующим образом:

$$J_0 \alpha'' + H \cos \beta_0 y' - \varepsilon J_1 \omega^2 \cos \beta_0 \cos \omega t + J_2 \sin 2\beta_0 \alpha'' y + J_2 \sin 2\beta_0 \alpha' y' - H \sin \beta_0 y' y + \varepsilon J_1 \sin \beta_0 (-2 \cos \beta_0 \alpha'' \sin \omega t - 2 \omega \cos \beta_0 \alpha' \cos \omega t + y'' \cos \omega t + \omega^2 y \cos \omega t) = 0, \quad (2)$$

$$J_3 y'' - H \cos \beta_0 \alpha' - \varepsilon J_1 \omega^2 \sin \omega t - J_2 \sin \beta_0 \cos \beta_0 \alpha'^2 + H \sin \beta_0 \alpha' y + \varepsilon J_1 \sin \beta_0 (\alpha'' \cos \omega t - 2 \omega \alpha' \sin \omega t) = 0,$$

где $J_0 = A_1 + (C_2 + C) \sin^2 \beta_0 + (A_2 + A) \cos^2 \beta_0$, $J_1 = C - A$, $J_2 = C_2 + C - A_2 - A$, $J_3 = B_2 + A$, $H = C\omega$.

Для решения системы нелинейных уравнений (2) применяется метод итераций. Сохранив первоначально только линейные члены, получим

$$\begin{aligned} J_0 \alpha'' + H \cos \beta_0 y' &= \varepsilon J_1 \omega^2 \cos \beta_0 \cos \omega t, \\ J_3 y'' - H \cos \beta_0 \alpha' &= \varepsilon J_1 \omega^2 \sin \omega t. \end{aligned} \quad (3)$$

Из (3) находим частное решение

$$\alpha = p \cos \omega t, \quad y = q \sin \omega t,$$

где

$$p = -\frac{\varepsilon J_1 \cos \beta_0 (C + J_3)}{J_0 J_3 - C^2 \cos^2 \beta_0}, \quad q = -\frac{\varepsilon J_1 (J_0 + C \cos^2 \beta_0)}{J_0 J_3 - C^2 \cos^2 \beta_0}. \quad (4)$$

Найденное решение первого приближения подставим в отброшенные до этого нелинейные члены и получим систему двух неоднородных, но линейных дифференциальных уравнений. Второе приближение дает, помимо периодических членов, постоянную составляющую для α' , которая определяется формулой

$$\alpha' = -\frac{p^2 \omega^2 (A_1 + C_2 + C)}{2H \cos \beta_0} \operatorname{tg} \beta_0$$

или, после несложных преобразований:

$$\alpha' = -\varepsilon^2 \omega \frac{(A_1 + C_2 + C) J_1^2 (C + J_3)^2}{2C (J_0 J_3 - C^2 \cos^2 \beta_0)^2} \sin \beta_0. \quad (5)$$

4. Числовой пример. Возьмем для примера гироскоп, у которого $J_0 = 10 \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^2$, $J_1 = 2 \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^2$, $J_3 = 5 \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^2$, $A_1 + C_2 + C = 10 \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^2$, $C = 5 \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}^2$, $\omega = 1500 \text{ сек}^{-1}$. Пусть $\varepsilon = 1'$, $\beta_0 = 30^\circ$. Подставив числовые значения в формулу (5), найдем, что уход гироскопа за 1 час по углу α достигает 5° .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. Magnus, Zs. f. angew. Math. u. Mech., Н. 1/2 (1955). ² B. P l y m a l e, R. Goodstein J. Appl. Mech., 22, № 3, 365 (1955).

Ю. И. РЕМНЕВ

О ВЛИЯНИИ ОБЛУЧЕНИЯ НА НАПРЯЖЕНИЯ И МАЛЫЕ ДЕФОРМАЦИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 26 IX 1958)

В работе рассматривается связь между напряжениями и малыми деформациями в кристаллическом твердом теле при объемном расширении, вызванном облучением. Дан подход к определению этого расширения.

1. Ограничимся рассмотрением кристаллических твердых тел, в которых за счет облучения тяжелыми частицами возникает объемное расширение⁽¹⁾. Очевидно, что если в теле произвольной формы возникнет объемное расширение, различное в разных точках этого тела, то, вообще говоря, внутренние напряжения возникнут в нем и в том случае, если на тело не будут действовать никакие внешние нагрузки.

Так как бомбардирующий нейтрон, проходя через кристаллическую решетку, не взаимодействует с атомами кулоновскими силами, то он будет производить в решетке наибольшие нарушения, поэтому будем рассматривать нейтронное облучение. Такое облучение твердых тел сопровождается многочисленными эффектами; учесть все эти эффекты невозможно, и мы ограничимся частными случаями, введя ряд упрощающих гипотез.

В результате облучения механические свойства тела (модуль Юнга, предел текучести и т. д.) могут меняться, но будем считать, что изотропия материала не нарушается.

2. В одноатомном твердом теле при нейтронном облучении возникает объемное расширение $\theta(r, t)$ (r — расстояние, t — время), которое можно рассматривать как результат накопления дефектов Френкеля, тепловых эффектов и эффектов ядерных превращений^(2, 5).

Рассматривая, кроме упругого рассеяния, лишь реакции (n, f) , будем предполагать, что каждый акт деления ядра сопровождается образованием только одного химического элемента и высвобождающаяся при каждом акте деления энергия ϵ_f одинакова. При накоплении за время t смещений⁽⁶⁾ возникает объемное расширение

$$\theta_1(r, t) = \beta \int_0^t \int_0^\infty n(r, \zeta, \epsilon) v(\epsilon) \mu(\epsilon) B(\epsilon) d\epsilon d\zeta, \quad (1)$$

где $n(r, t, \epsilon) d\epsilon$ — плотность нейтронов в точке с радиусом-вектором r в момент t , энергия ϵ которых заключена в интервале $d\epsilon$ ⁽⁷⁾; $v(\epsilon)$ — скорость нейтронов; $\mu(\epsilon)$ — макроскопическое эффективное сечение; $B(\epsilon)$ — число производимых одним нейтроном смещений^(2, 4, 5); β — отнесенное к одному смещению объемное расширение — величина, найденная экспериментально. Объемное расширение $\theta_2(r, t)$, возникающее за счет образования второго элемента при ядерных превращениях, определится формулой

$$\theta_2(r, t) = \frac{V - V_0}{V_0}; \quad (2)$$

V_0 — удельный объем тела до облучения; V — удельный объем двухфазной структуры

$$V = V_0 p_0 + V_1 p_1,$$

де V_0 и V_1 — удельные объемы фаз; ρ_0 и ρ_1 — относительное количество соответствующей фазы,

$$\rho_0 + \rho_1 = 1, \quad \rho_1 = \frac{A}{A_0 \rho} \int_0^t \int_0^\infty \operatorname{div}(n, v) d\varepsilon d\zeta;$$

A — атомный вес; A_0 — число Авогадро; ρ — плотность.

За счет тепловых эффектов возникает объемное расширение

$$\theta_3(r, t) = 3\alpha(T - T_0); \quad (3)$$

α — коэффициент температурного линейного расширения; T — температура, определяемая при данных граничных условиях уравнением

$$\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \int_0^\infty [k\mu_s \varepsilon + (1 - k)\mu_a \varepsilon_f] n v d\varepsilon = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (0 \leq k \leq 1),$$

де λ — коэффициент теплопроводности; μ_s и μ_a — эффективные сечения соответственно рассеяния и поглощения; ε — энергия бомбардирующего нейтрона; c — удельная теплоемкость.

На основании (1) — (3) естественно предположить, что

$$\theta(r, t) = \sum_{n=1}^3 \theta_n(r, t).$$

Оценка показывает, что при достаточно большой экспозиции можно ожидать, что величина $\theta(r, t)$ будет иногда порядка 10^{-3} .

3. При наличии в изотропном теле объемного расширения $\theta(r, t)$, не зависящего от имеющихся в нем напряжений, можно предположить, что связь между малыми упругими деформациями и напряжениями опишется соотношениями

$$e_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \gamma_{ij} X_{ij} - \frac{3\nu\sigma}{E} \delta_{ij} + \frac{\theta}{3} \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3),$$

где e_{ij} и X_{ij} — составляющие тензоров деформаций и напряжений; δ_{ij} — составляющие единичного тензора; $3\sigma = \sum X_{ii}$ — первый инвариант тензора напряжений; E и ν — модуль Юнга и коэффициент Пуассона; $\gamma_{ij} = 1$ при $i = j$ и $\gamma_{ij} = 2$ при $i \neq j$.

Если имеют место малые упруго-пластические деформации, то, используя теорию малых упруго-пластических деформаций⁽⁸⁾, на основании гипотезы Неймана можно предположить, что связь между напряжениями и деформациями при простом нагружении описывается соотношениями

$$D_s = \frac{2\sigma_i}{3e_i} D_e, \quad \sigma_i = \Phi(e_i), \quad e = \frac{\sigma}{3K} + \frac{\theta}{3},$$

где D_s и D_e — тензоры-девиаторы напряжений и деформаций; σ_i и e_i — интенсивности напряжений и деформаций; $3e = \sum e_{ii}$ — первый инвариант тензора деформаций; K — модуль объемного сжатия.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Kierstead, Bull. Am. Phys. Soc., 29, 7, 30 (1954). ² Ф. Зейтц, Дж. Келлер, В кн. Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы, 1956, стр. 417. ³ Г. Динес, там же, стр. 467. ⁴ А. И. Захаров, Усп. физ. наук, 57, в. 4 (1955). ⁵ Дж. Глен, Усп. физ. наук, 60, в. 3 (1956). ⁶ W. S. Snyder, J. Neufeld, Phys. Rev., 97, 1636 (1955). ⁷ С. Глестон, М. Эдлунд, Основы теории ядерных реакторов, ИЛ, 1954. ⁸ А. А. Ильющин, Прикл. матем. и мех., 18, в. 6, 641 (1954).

И. И. ВОРОВИЧ и В. И. ЮДОВИЧ

СТАЦИОНАРНОЕ ТЕЧЕНИЕ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком Г. И. Петровым 20 IX 1958)

Рассматривается задача об установившемся ламинарном течении вязкой жидкости в некоторой области Ω , которая сводится к определению вектора скорости $\mathbf{v}(x)$ (x — точка области Ω) по условиям:

$$\mathcal{L} \mathbf{v} \equiv \nu \Delta \mathbf{v} - (\mathbf{v}, \nabla) \mathbf{v} + \mathbf{F} = \frac{1}{\rho} \nabla p \quad (\nu, \rho = \text{const} > 0); \quad (1)$$

$$\text{div } \mathbf{v} = 0; \quad (2)$$

$$\mathbf{v}|_S = \mathbf{b}, \quad (3)$$

где \mathbf{F} и \mathbf{b} — заданные векторы. Теорема существования классического решения для этой задачи доказана в (5).

Наша цель — исследование дифференциальных свойств решения в замкнутой области и быстроты сходимости метода Галеркина. Мы вводим для данной задачи обобщенное решение, доказываем для него теорему существования и показываем, что оно имеет любое наперед заданное число непрерывных в замкнутой области производных, если граница области и правые части уравнений обладают достаточной гладкостью. В частности, получается и теорема существования классического решения, однако без использования оценок для тензора Грина соответствующей линейной задачи.

Будем считать выполненными следующие условия:

а) Ω — ограниченная область (двумерная или трехмерная), граница которой состоит из конечного числа замкнутых поверхностей (кривых) Ляпунова;

б) \mathbf{b} — граничное значение соленоидального вектора $\mathbf{a}(x) \in W_2^{(1)}$, $b_n = 0$ *;

в) $F \in \begin{cases} L_{\varepsilon/6} & \text{в трехмерном случае,} \\ L_{1+\varepsilon} \ (\varepsilon > 0) & \text{в двумерном случае **}. \end{cases}$

Введем гильбертово пространство H_1 с помощью замыкания множества гладких соленоидальных векторов, исчезающих вблизи границы S в норме, порожденной скалярным произведением

$$(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)_{H_1} = \int_{\Omega} \text{rot } \mathbf{u}_1 \cdot \text{rot } \mathbf{u}_2 \, d\Omega. \quad (4)$$

Для всех элементов $\mathbf{w} \in H_1$ имеет место неравенство

$$\|\mathbf{w}\|_{L_q} \leq m \|\mathbf{w}\|_{H_1}, \quad (5)$$

* Данное условие несущественно.†

** Норму в L_p определим равенством $\|\mathbf{u}\|_{L_p}^p = \int_{\Omega} |\mathbf{u}|^p \, d\Omega$.

е m — константа, не зависящая от w ; $q \geq 1$ и любое в двумерном случае и $1 \leq q \leq 6$ в трехмерном случае.

Определение 1. Обобщенным решением задачи (1) — (3) называется вектор $v = a + u$, где $u \in H_1$ и удовлетворяет для любого $\vec{\Phi} \in H_1$ тождеству

$$\begin{aligned} \nu(u \cdot \vec{\Phi})_{H_1} = \int_{\Omega} [F \cdot \vec{\Phi} - (u, \nabla) u \cdot \vec{\Phi} - (a, \nabla) u \cdot \vec{\Phi} - (a, \nabla) a \cdot \vec{\Phi} + \\ + (u, \nabla) \Phi \cdot a - \nu \operatorname{rot} a \cdot \operatorname{rot} \vec{\Phi}] d\Omega. \end{aligned} \quad (6)$$

Лемма 1. Для того чтобы вектор $v = a + u$ был обобщенным решением задачи (1) — (3), необходимо и достаточно, чтобы вектор u удовлетворял операторному уравнению

$$u = Ku, \quad (7)$$

причем оператор K определяется соотношением

$$\begin{aligned} \nu(Ku, \vec{\Phi})_{H_1} = \int_{\Omega} [F \cdot \vec{\Phi} - (u, \nabla) u \cdot \vec{\Phi} - (a, \nabla) u \cdot \vec{\Phi} - (a, \nabla) a \cdot \vec{\Phi} + \\ + (u, \nabla) \vec{\Phi} \cdot a - \nu \operatorname{rot} a \cdot \operatorname{rot} \vec{\Phi}] d\Omega, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\vec{\Phi} \in H_1$ и произвольна.

K в наших условиях оказывается усиленно непрерывным оператором.

Лемма 2. Пусть выполнено условие б). Тогда для любого $\varepsilon > 0$ можно указать такой вектор $a_1 \in W_2^{(1)}$, что

$$\operatorname{div} a_1 = 0; \quad a_1|_S = b; \quad \|a_1\|_{L_4} \leq \varepsilon. \quad (9)$$

Используя (9) и оценки типа (5), устанавливаем справедливость следующего утверждения:

Лемма 3. Векторные поля

$$Gu = (E - K)u, \quad G_1u = Eu$$

на сферах пространства H_1 с центром в O и достаточно большого радиуса гомотопны⁽¹⁾, вследствие чего вращение поля Gu на указанных сферах есть $+1$.

На основе принципа Лерея и Шаудера^(1,2) делаем заключение, что справедлива следующая теорема:

Теорема 1. При условиях а), б), в) задача (1) — (3) имеет по меньшей мере одно обобщенное решение. Если дополнительно имеют место равенства

$$\|F\|_{L_p} \leq c_1; \quad \|a\|_{W_2^{(1)}} \leq c_2,$$

где c_1 и c_2 зависят только от области, то обобщенное решение единственно.

Примечание. Есть основания считать, что в общем случае единственность не имеет места.

Теорема 2. Пусть дополнительно дано, что*

$$F \in H(k, m, \lambda); \quad S \in L_k(m, \lambda).$$

* Классы функций $H(k, m, \lambda)$ и поверхностей $L_k(m, \lambda)$ определены в⁽³⁾.

В этом случае всякое обобщенное решение задачи (1) — (3)

$$v \in \begin{cases} H(k+2, m, \lambda), & \lambda < 1; \\ H(k+2, m, 1-0), & \lambda = 1; \end{cases} \quad p \in \begin{cases} H(k+1, m, \lambda), & \lambda < 1; \\ H(k+1, m, 1-0), & \lambda = 1. \end{cases}$$

При $k = 0$ мы получаем классическое решение.

Для приближенного отыскания обобщенных решений задачи (1) — (3) можно использовать метод Бубнова — Галеркина. Пусть $\{\vec{\phi}_k\}$ — полная в H_1 система, причем $\vec{\phi}_k \in W_2^{(2)}$. Будем искать приближенное решение в виде

$$v_n = a + \sum_{k=1}^n A_{kn} \vec{\phi}_k; \quad u_n = \sum_{k=1}^n A_{kn} \vec{\phi}_k.$$

Константы A_{kn} определяются из системы алгебраических уравнений

$$\int_{\Omega} L v_n \cdot \vec{\phi}_k d\Omega = 0 \quad (k = 1, \dots, n). \quad (10)$$

Теорема 3. Пусть выполнены условия а), б), в). В этом случае:

1) система (10) при каждом n имеет по меньшей мере одно действительное решение;

2) все u_n принадлежат некоторой сфере пространства H_1 ;

3) если u_0 — слабый предел в H_1 последовательности из $\{u_n\}$, то $a + u_0 = v_0$ — обобщенное решение;

4) всякая слабо сходящаяся последовательность из $\{u_n\}$ сходится в H_1 сильно, вследствие чего множество $\{u_n\}$ сильно компактно в H_1 ;

5) всякое обобщенное решение ненулевого индекса ⁽¹⁾ есть сильный предел некоторой последовательности из $\{v_n\}$.

В некоторых случаях можно оценить быстроту сходимости последовательности из $\{u_n\}$. Пусть в качестве $\{\vec{\phi}_m\}$ используются вектор-функции вида

$$\vec{\phi}_m = F(x) P_m(x),$$

где $F = 0$ — уравнение поверхности S ; P_m — вектор-функции с полиномиальными составляющими. Пусть $F \in H(k+3, m, 1)$, причем $\text{grad } F|_S = 0$, обобщенное решение $v_0 \in H(k, m, \lambda)$ и не является особым, т. е. $+1$ не есть собственное число уравнения

$$\vec{\varphi} = \lambda \text{grad}_v K \vec{\varphi}.$$

В этом случае существует последовательность приближений u_n такая, что в плоском случае

$$\|u_n - u_0\|_{H_1} \leq \begin{cases} n^{-\frac{m}{1/2(k+3+\lambda)}}, & \text{если } \lambda < 1; \\ n^{-\frac{m}{1/2(k+4-0)}}, & \text{если } \lambda = 1; \end{cases} \quad (11)$$

в пространственном случае

$$\|u_n - u_0\|_{H_1} \leq \begin{cases} n^{-\frac{m}{1/2(k+3+\lambda)}}, & \text{если } \lambda < 1; \\ n^{-\frac{m}{1/2(k+4-0)}}, & \text{если } \lambda = 1. \end{cases} \quad (12)$$

При получении оценок (11), (12) использовались результаты из (4).
 k можно выбрать и в виде

$$\vec{\psi}_k = \text{rot} (F^2 \mathbf{P}_k). \quad (13)$$

Применение системы (13) во многих случаях упрощает практическое использование метода Бубнова — Галеркина, позволяя освободиться от предварительного удовлетворения уравнения неразрывности. В этом случае также могут быть получены оценки погрешности, аналогичные (11)—(12).

Ростовский-на-Дону государственный
 университет

Поступило
 20 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. ² Ж. Лерей, Ю. Шаудер, Усп. матем. наук, **1**, 3—4 (1946). ³ Н. М. Гюнтер, Теория потенциала и ее применение к основным задачам математической физики, 1953. ⁴ И. Ю. Харрик, ДАН, **80**, № 1 (1951).
 J. L e r a y, J. de Math. Pure et Appl., **12**, f. 1 (1933).

Д. Д. ИВЛЕВ

О СООТНОШЕНИЯХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПЛАСТИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ПРИ УСЛОВИИ ПЛАСТИЧНОСТИ ТРЕСКА И ЕГО ОБОБЩЕНИЯХ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 30 IX 1958)

Ниже рассматриваются соотношения, определяющие пластическое течение, соответствующее ребру призмы, интерпретирующей в пространстве главных напряжений условие пластичности Треска или, другими словами, условие полной пластичности. Рассматриваются также соотношения, определяющие движение сыпучей среды при условиях предельного состояния, обобщающих условие пластичности Треска.

1. На рис. 1 представлено сечение призмы, интерпретирующей в пространстве главных напряжений $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ условие пластичности Треска, плоскость $\sigma_3 = \text{const}$. Стрелками показаны направления пластического течения, определяемые ассоциированным законом течения. Обозначая через 1, 2, 3 направления главных напряжений, определим взаимную ориентацию этих осей осей декартовой системы координат x, y, z направляющими косинусами таблицы

	1	2	3
x	l_1	m_1	n_1
y	l_2	m_2	n_2
z	l_3	m_3	n_3

Рассмотрим, например, точку $D(A)$ (рис. 1). Тогда $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 \mp 2k$, где здесь и далее верхние знаки относятся к точке D , нижние к точке A . Так как

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma_1 l_1^2 + \sigma_2 m_1^2 + \sigma_3 n_1^2, \dots \\ \tau_{xy} &= \sigma_1 l_1 l_2 + \sigma_2 m_1 m_2 + \sigma_3 n_1 n_2, \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

то

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma_1 \pm 2kn_1^2, \quad \sigma_y = \sigma_1 \pm 2kn_2^2, \quad \sigma_z = \sigma_1 \pm 2kn_3^2, \\ \tau_{xy} &= 2kn_1 n_2, \quad \tau_{yz} = 2kn_2 n_3, \quad \tau_{zx} = 2kn_3 n_1, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\sigma_1 = \sigma \mp \frac{2}{3}k$, $\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)$.

Согласно (1, 2) компоненты напряжения оказываются выраженными через четыре функции: σ, φ_i ($i = 1, 2, 3$), где $\cos \varphi_i = n_i$, для определения которых имеются три уравнения равновесия и одно соотношение между направляющими косинусами n_i . Следовательно, при условии полной пластичности задача является статически определимой.

Известно⁽¹⁾, что система уравнений, определяющая функции σ, φ_i , принадлежит к гиперболическому типу, причем уравнение, определяющее характеристическое многообразие $\Psi(x, y, z)$, записывается в виде

$$\Phi [2\Phi^2 - (\text{grad } \Psi)^2] = 0, \quad (1,3)$$

$$\Phi = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \cos \varphi_1 + \frac{\partial \Psi}{\partial y} \cos \varphi_2 + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \cos \varphi_3.$$

Компоненты скорости пластической деформации определяются в этом случае из условия несжимаемости

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 0 \quad (1,4)$$

из условия изотропии, требующего совпадения направлений главных осей тензоров напряжения и скорости деформации.

Согласно условию изотропии

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \varepsilon_1 l_1^2 + \varepsilon_2 m_1^2 + \varepsilon_3 n_1^2, \dots \\ \varepsilon_{xy} &= \varepsilon_1 l_1 l_2 + \varepsilon_2 m_1 m_2 + \varepsilon_3 n_1 n_2, \dots \end{aligned} \quad (1,5)$$

Случай $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ большого интереса не представляет, поскольку при этом соотношения (1,5), (1,2) приводят к закону течения Мизеса и задача становится переопределенной.

В общем случае при $\varepsilon_i \neq \varepsilon_k$, $\varepsilon_i \neq 0$ ($i \neq k$; $i, k = 1, 2, 3$) рассмотрим систему уравнений

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 l_1^2 + \varepsilon_2 m_1^2 + \varepsilon_3 n_1^2 &= \varepsilon_x, \\ \varepsilon_1 l_1 l_2 + \varepsilon_2 m_1 m_2 + \varepsilon_3 n_1 n_2 &= \varepsilon_{xy}, \\ \varepsilon_1 l_1 l_3 + \varepsilon_2 m_1 m_3 + \varepsilon_3 n_1 n_3 &= \varepsilon_{xz}. \end{aligned} \quad (1,6)$$

Обозначая через Δ_1 определитель системы уравнений (1,6), найдем, что $\Delta_1 = l_1 m_1 n_1$. Далее, легко найти, что

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_x + \varepsilon_{xy} \frac{n_2}{n_1} + \varepsilon_{xz} \frac{n_3}{n_1}. \quad (1,7)$$

Рассматривая системы уравнений, аналогичные системе уравнений (1,6), с правыми частями ε_y , ε_{xy} , ε_{yz} , а также ε_z , ε_{xz} , ε_{yz} , найдем, что

$$\begin{aligned} \varepsilon_3 &= \varepsilon_{xy} \frac{n_1}{n_2} + \varepsilon_y + \varepsilon_{yz} \frac{n_3}{n_2}, \\ \varepsilon_3 &= \varepsilon_{xz} \frac{n_1}{n_3} + \varepsilon_{yz} \frac{n_2}{n_3} + \varepsilon_z. \end{aligned} \quad (1,8)$$

Из (1,7) и (1,8) получим искомую систему уравнений

$$\varepsilon_x + \varepsilon_{xy} \frac{n_2}{n_1} + \varepsilon_{xz} \frac{n_3}{n_1} = \varepsilon_{xy} \frac{n_1}{n_2} + \varepsilon_y + \varepsilon_{yz} \frac{n_3}{n_2} = \varepsilon_{xz} \frac{n_1}{n_3} + \varepsilon_{yz} \frac{n_2}{n_3} + \varepsilon_z. \quad (1,9)$$

Используя соотношения (1,2), перепишем систему уравнений (1,9) в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_x + \varepsilon_{xy} \frac{\sigma_y - \sigma \pm^{2/3k}}{\tau_{xy}} + \varepsilon_{xz} \frac{\sigma_z - \sigma \pm^{2/3k}}{\tau_{xz}} &= \varepsilon_{xy} \frac{\sigma_x - \sigma \pm^{2/3k}}{\tau_{xy}} + \varepsilon_y + \\ + \varepsilon_{yz} \frac{\sigma_z - \sigma \pm^{2/3k}}{\tau_{yz}} &= \varepsilon_{xz} \frac{\sigma_x - \sigma \pm^{2/3k}}{\tau_{xz}} + \varepsilon_{yz} \frac{\sigma_y - \sigma \pm^{2/3k}}{\tau_{yz}} + \varepsilon_z. \end{aligned} \quad (1,10)$$

Очевидно, что вид соотношений (1,10) не зависит от выбора вершин шестиугольника рис. 1, причем для вершин B, D, F перед постоянной 2 следует взять знак плюс, для вершин A, C, E — знак минус.

Переходя к скоростям перемещений u, v, w , запишем систему уравнений (1,4), (1,10) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} &= 0, \\ 2 \frac{\partial u}{\partial x} + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{n_2}{n_1} + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \frac{n_3^2 - n_1^2}{n_1 n_3} - \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \frac{n_2}{n_3} - 2 \frac{\partial w}{\partial z} &= 0, \quad (1,11) \\ \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{n_1}{n_2} - \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \frac{n_1}{n_3} + 2 \frac{\partial v}{\partial y} + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \frac{n_3^2 - n_2^2}{n_2 n_3} - 2 \frac{\partial w}{\partial z} &= 0. \end{aligned}$$

Представляя характеристические многообразия системы уравнений (1,11) в виде $\chi(x, y, z)$, найдем, что

$$F [2F^2 - (\text{grad } \chi)^2] = 0, \quad (1,12)$$

где $F = \frac{\partial \chi}{\partial x} \cos \varphi_1 + \frac{\partial \chi}{\partial y} \cos \varphi_2 + \frac{\partial \chi}{\partial z} \cos \varphi_3$.

Из уравнений (1,3) и (1,12) следует совпадение характеристических многообразий систем уравнений, определяющих поля напряжений и скоростей перемещений.

2. Уравнение состояния сыпучей среды запишем в виде

$$\max \{ |\tau_n| - \sigma_n \tan \rho \} = k, \quad (2,1)$$

где τ_n, σ_n — касательное и нормальное напряжения; k, ρ — постоянные.

Рассматривая условие (2,1) в качестве сыпучего потенциала, можно определить ассоциированный закон движения сыпучей среды.

Условие полного предельного состояния запишем в виде

$$\sigma_1 = \sigma_2, \quad \sigma_3 = \sigma_1 \frac{1 \pm \sin \rho}{1 \mp \sin \rho} \pm \frac{2k \cos \rho}{1 \mp \sin \rho}. \quad (2,2)$$

Согласно ассоциированному закону движения должно иметь место

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \pm \frac{2 \sin \rho}{1 \mp \sin \rho} \left(\varepsilon_x + \varepsilon_{xy} \frac{n_2}{n_1} + \varepsilon_{xz} \frac{n_3}{n_1} \right) = 0. \quad (2,3)$$

Так как в этом случае также следует использовать условия изотропии, то система уравнений, определяющая поле скоростей перемещений в случае (2,2), будет состоять из уравнения (2,3) и двух последних уравнений системы (1,11).

Уравнение, определяющее характеристические многообразия $\chi(x, y, z)$ системы уравнений, состоящей из уравнения (2,3) и двух последних уравнений (1,11), запишется в виде

$$F [aF^2 - (\text{grad } \chi)^2] = 0, \quad a = \frac{2}{1 \mp \sin \rho}. \quad (2,4)$$

В общем случае при

$$\max \{ |\tau_n| - f(\sigma_n) \} = 0 \quad (2,5)$$

условие полного предельного состояния можно записать в виде

$$\sigma_1 = \sigma_2, \quad \frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_3) \sin 2\omega \pm f \left[\frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_3) \pm \frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_3) \cos 2\omega \right] = 0, \quad (2,6)$$

где $df/d\sigma_n = \text{ctg } 2\omega$.

Введем параметр t и запишем уравнение кривой (2,6) в пространстве $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ в виде

$$\sigma_1 = \sigma_2 = t, \quad \frac{1}{2} (t - \sigma_3) \sin 2\omega \pm f \left[\frac{1}{2} (t + \sigma_3) \pm \frac{1}{2} (t - \sigma_3) \cos 2\omega \right] = 0.$$

Гогда

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = 1, \quad \frac{d\sigma_2}{dt} = 1, \quad \frac{d\sigma_3}{dt} = \frac{1 \pm \cos 2\omega}{1 \mp \cos 2\omega}.$$

Из ассоциированного закона движения в этом случае будем иметь

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \pm \frac{2 \cos 2\omega}{1 \mp \cos 2\omega} \left(\varepsilon_x + \varepsilon_{xy} \frac{n_2}{n_1} + \varepsilon_{xz} \frac{n_3}{n_1} \right) = 0. \quad (2,7)$$

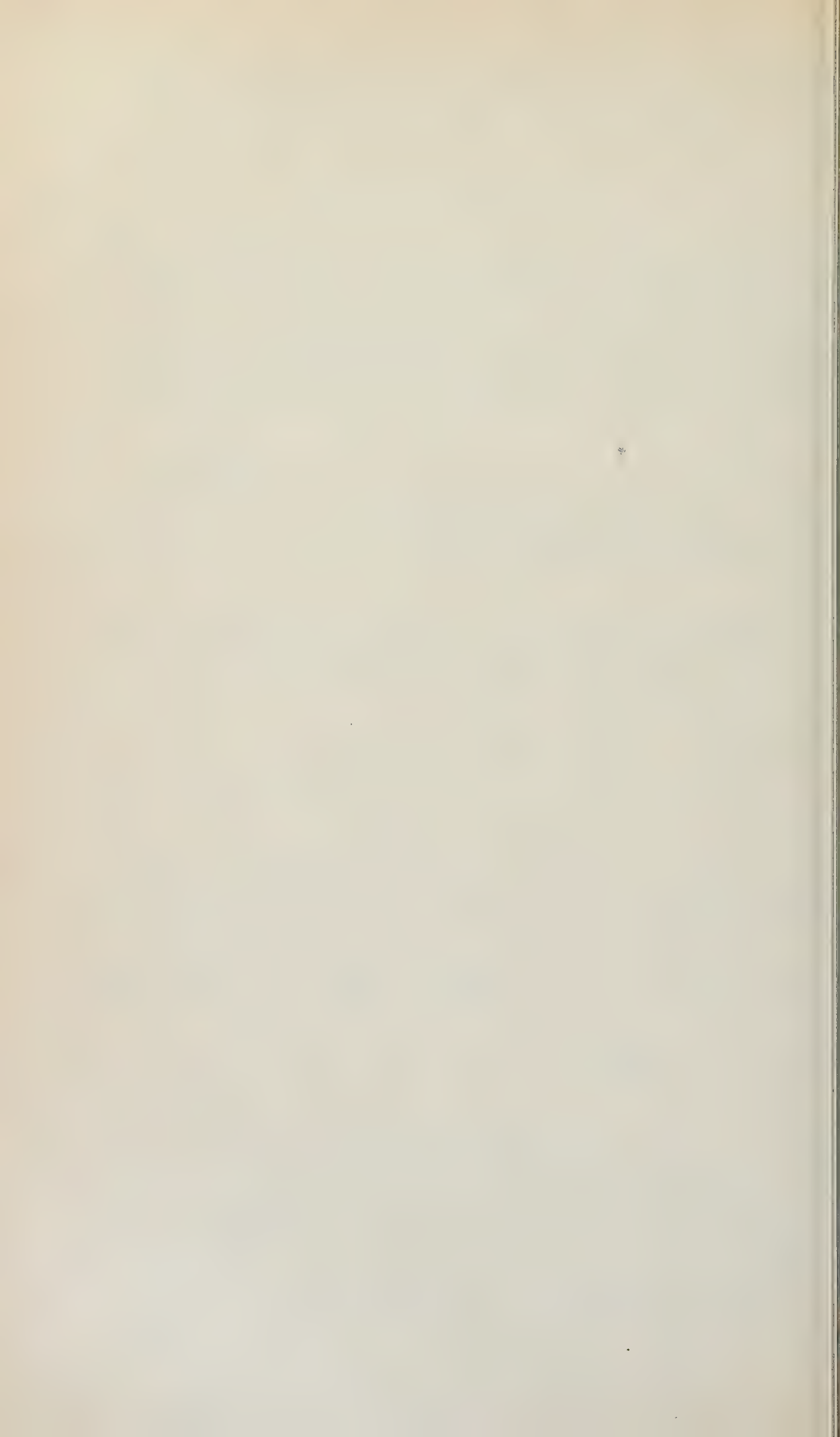
Уравнение, определяющее характеристические многообразия $\chi(x, y, z)$ системы уравнений, состоящей из уравнения (2,7) и двух последних уравнений (1,11), запишется в виде (2,4), где $a = 2 / (1 \mp \cos 2\omega)$.

Принимая во внимание результаты работы (1), можно заключить, что характеристические многообразия систем дифференциальных уравнений, определяющих поля напряжений и скоростей перемещений, при условиях полного состояния при зависимостях (2,1), (2,5) и ассоциированных нах течения совпадают.

Поступило
27 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Д. Д. И в л е в, Прикл. матем. и мех., 22, в. 1 (1958) ² В. В. С о к о л о в с к и й, Ика сыпучей среды, Изд. АН СССР, 1942.



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

О. А. ЛАДЫЖЕНСКАЯ
СТАЦИОНАРНОЕ ДВИЖЕНИЕ ВЯЗКОЙ НЕСЖИМАЕМОЙ
ЖИДКОСТИ В ТРУБЕ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 15 IX 1958)

В работах Лерэ ⁽¹⁾ и нашей ⁽²⁾ рассмотрена задача обтекания тел конечных размеров стационарным потоком с заданным режимом $\mathbf{u}_\infty = \text{const}$ на бесконечности и доказано существование по крайней мере одного ламинарного движения при любых числах Рейнольдса. В настоящей заметке мы доказываем, что то же самое имеет место и для неограниченной трубы произвольного сечения. На эту задачу обратил мое внимание Ж. Лерэй во время своего недавнего посещения Ленинграда.

Пусть Ω — неограниченная область эвклидова пространства $x = (x_1, x_2, x_3)$, состоящая из трех частей: Ω_1, Ω_2 и Ω_3 ; области Ω_1 и Ω_3 суть куски цилиндрических труб произвольных сечений D_1 и D_3 , уходящие на бесконечность, а Ω_2 — средняя часть трубы Ω , соединяющая Ω_1 и Ω_3 . Пусть $\mathbf{a}_1(x)$ и $\mathbf{a}_3(x)$ суть стационарные режимы, отвечающие неограниченным в обе стороны цилиндрическим трубам сечений D_1 и D_3 , не меняющиеся вдоль осей этих труб. Этим решениям $\mathbf{a}_1(x)$ и $\mathbf{a}_3(x)$ нелинейной стационарной задачи гидродинамики вязкой жидкости, как известно, отвечают давления $p_1(x)$ и $p_3(x)$, имеющие постоянные, направленные вдоль осей труб градиенты. Наша задача состоит в нахождении в Ω решения $\mathbf{u}(x)$, $p(x)$ системы Навье — Стокса

$$-\nu \Delta \mathbf{u} + u_k \mathbf{u}_{x_k} = \text{grad } p + \mathbf{f}, \quad (1)$$

$$\text{div } \mathbf{u} = 0,$$

удовлетворяющего на границе S трубы Ω условию

$$\mathbf{u}|_S = 0 \quad (2)$$

и стремящегося к $\mathbf{a}_1(x)$ и $\mathbf{a}_3(x)$ при удалении вдоль Ω_1 и Ω_3 к бесконечности:

$$\mathbf{u} \rightarrow \mathbf{a}_1, \quad |x| \rightarrow \infty, \quad x \in \Omega_1, \quad (3)$$

$$\mathbf{u} \rightarrow \mathbf{a}_3, \quad |x| \rightarrow \infty, \quad x \in \Omega_3,$$

причем

$$\int_{D_1} (\mathbf{a}_1, \mathbf{n}) dS = - \int_{D_3} (\mathbf{a}_3, \mathbf{n}) dS.$$

Обозначим через $H(\Omega)$ гильбертово пространство, полученное замыканием в норме, соответствующей скалярному произведению

$$(\mathbf{u}, \mathbf{v})_{H(\Omega)} \equiv \int_{\Omega} \mathbf{u}_{x_k} \mathbf{v}_{x_k} dx,$$

множества $\mathfrak{M}(\Omega)$ всех гладких, финитных в Ω соленоидальных векторов. Как легко видеть, вектора $\mathbf{v}(x)$ из $H(\Omega)$ обращаются в определенном смысле

в нуль на S и на бесконечности. Для них, например, ограничен интеграл

$$\int_{\Omega} (|\mathbf{u}| + \sum_{k=1}^3 u_k^6) dx.$$

Пусть $\mathbf{a}(x)$ — какой-либо соленоидальный вектор в Ω , имеющий обобщенные первые производные, квадратично суммируемые по любой ограниченной части Ω , равный нулю на S и совпадающий с $\mathbf{a}_1(x)$ и $\mathbf{a}_3(x)$ соответственно в Ω_1 и Ω_3 для достаточно больших $|x|$.

Назовем обобщенным решением задачи (1) — (3) вектор \mathbf{u} такой, что $\mathbf{v}(x) = \mathbf{u}(x) - \mathbf{a}(x) \in H(\Omega)$ и тождество

$$\int_{\Omega} (\mathbf{v} \mathbf{u}_{x_k} \vec{\Phi}_{x_k} + u_k \mathbf{u}_{x_k} \vec{\Phi}) dx = \int_{\Omega} \mathbf{f} \vec{\Phi} dx \quad (4)$$

справедливо для любого $\vec{\Phi}$ из $\mathfrak{M}(\Omega)$.

Теорема. Задача (1) — (3) имеет по крайней мере одно обобщенное решение \mathbf{u} для любого \mathbf{f} , определяющего линейный функционал $\int_{\Omega} \mathbf{f} \vec{\Phi} dx$

над $\vec{\Phi}$ в $H(\Omega)$. Это решение будет тем более гладкой функцией (удовлетворяющей системе (1)), чем более гладкими будут \mathbf{f} и граница S . В частности, если \mathbf{f} и производные до второго порядка от граничных функций удовлетворяют условию Гельдера, то обобщенное решение будет классическим.

Общий план доказательства первой части теоремы следующий. Строим семейство векторов $\mathbf{a}(x, \delta)$ типа вектора $\mathbf{a}(x)$, зависящее от параметра $\delta \in (0, \delta_1]$ вида $\mathbf{a}(x, \delta) = \text{rot} [\vec{\alpha}(x) \zeta(x, \delta)]$. Здесь $\vec{\alpha}(x)$ — вполне определенный вектор, для которого $\text{rot} \vec{\alpha}(x) = \mathbf{a}(x)$ и $|\vec{\alpha}(x), \vec{\alpha}_{x_k}(x)| \leq \text{const}$, а $\zeta(x, \delta)$ — последовательность «выметающих» функций, равных 1 вблизи S и бесконечности и нулю внутри Ω , за исключением пограничной полоски у S ширины δ и тех x , для которых $|x| \geq 1/\delta$, для них $|\zeta(x, \delta)| \leq c_1$, $|\zeta_{x_k}(x, \delta)| \leq c_2/\delta$.

Возьмем одно из $\mathbf{a}(x, \delta)$. Пусть Ω_n , $n = 1, 2, \dots$, есть последовательность расширяющихся ограниченных областей, исчерпывающая в пределе всё Ω . Для каждой из Ω_n находим обобщенное решение \mathbf{u}^n системы (1), удовлетворяющее на ее границе S_n условие

$$\mathbf{u}^n(x)|_{S_n} = \mathbf{a}(x, \delta)|_{S_n}.$$

Существование его доказано нами в работе (2). Нормы векторов $\mathbf{v}^n(x, \delta) = \mathbf{u}^n(x) - \mathbf{a}(x, \delta)$, $n = 1, 2, \dots$, в $H(\Omega_n)$ оказываются ограниченными в совокупности:

$$\|\mathbf{v}^n\|_{H(\Omega_n)} = \left(\int_{\Omega_n} \mathbf{v}_{x_k}^n \mathbf{v}_{x_k}^n dx \right)^{1/2} \leq \text{const}. \quad (5)$$

Это позволяет сделать заключение о существовании предельной для $\mathbf{v}^n(x, \delta)$ функции $\mathbf{v}(x, \delta)$ из $H(\Omega)$, которая и определяет решение $\mathbf{u}(x) = \mathbf{v}(x, \delta) + \mathbf{a}(x, \delta)$ нашей задачи (1) — (3).

Остановимся на доказательстве оценки (5). Предположим противное, т. е. что $\|\mathbf{v}^n\|_{H(\Omega_n)} \equiv N_n \rightarrow \infty$ при $n \rightarrow \infty$. По $\mathbf{v}^n(x, \delta)$ построим в Ω функции $\mathbf{V}^n(x, \delta)$, равные $\mathbf{v}^n(x, \delta) / N_n$ в Ω_n и нулю вне Ω_n . Без ограничения общности можно считать, что вся последовательность \mathbf{V}^n сходится слабо в $H(\Omega)$ к некоторой функции \mathbf{V} . Нетрудно видеть, что \mathbf{V} не зависит от δ . Функции \mathbf{v}^n удовлетворяют тождествам

$$\int_{\Omega_n} [\mathbf{v} (\mathbf{v}_{x_k}^n + \mathbf{a}_{x_k}) \vec{\Phi}_{x_k} + (\mathbf{v}_{x_k}^n + \mathbf{a}_{x_k}) (\mathbf{v}^n + \mathbf{a})_{x_k} \vec{\Phi}] dx = \int_{\Omega_n} \mathbf{f} \vec{\Phi} dx. \quad (6)$$

ложим в них $\vec{\Phi} = \mathbf{v}^n$, разделим обе части на N_n^2 и перейдем к пределу $n \rightarrow \infty$. Существенно используя конструкцию $\mathbf{a}(x, \delta)$, доказываем, что в пределе мы получим равенство

$$1 = \int_{\Omega} V_k(x) \mathbf{a}(x, \delta) \mathbf{V}_{x_k}(x) dx, \quad (7)$$

раведливое для \mathbf{V} с любым вектором $\mathbf{a}(x, \delta)$ из нашего семейства (x, δ) . Но такое равенство невозможно, ибо, как легко показать, интеграл $\int_{\Omega} V_k \mathbf{a}(x, \delta) \mathbf{V}_{x_k} dx$ стремится к нулю при $\delta \rightarrow 0$. Это противоречие и доказывает

лишние оценки (5), а тем самым и теорему существования обобщенного решения. После того как обобщенное решение найдено, исследуем его дифференциальные свойства, используя функцию Грина для линеаризованной задачи гидродинамики вязкой жидкости.

Доказанная здесь теорема допускает обобщения. Именно, нет надобности считать, что концы трубы Ω суть куски цилиндрических труб. Достаточно предположить вместо этого, что они асимптотически стремятся к ним на бесконечности с определенной скоростью. Можно исследовать подробнее и вопрос о том, как $\mathbf{u}(x)$ стремится к $\mathbf{a}(x)$ при $|x| \rightarrow \infty$. Из утверждений нашей

теоремы вытекает лишь ограниченность интеграла $\int_{\Omega} \sum_{k=1}^3 (\mathbf{u}_{x_k}(x) - \mathbf{a}_{x_k}(x))^2 dx$,

следовательно, и интеграла $\int_{\Omega} |\mathbf{u}(x) - \mathbf{a}(x)| dx$.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
11 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Leray, J. Math. pures et appl., 9, 12, 1 (1933). ² О. А. Ладыженская, Усп. матем. наук, 13, в. 6 (1958).

Академик АН АзербССР Х. И. АМИРХАНОВ, Г. Б. БАГДУЕВ и М. А. КАЖЛАЕ

АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ТЕЛЛУРА

В работе ⁽¹⁾ изложены результаты исследования теплопроводности теллура на поликристаллических образцах. В настоящей статье приводятся результаты измерения теплопроводности на монокристалле теллура,ращенном в печи путем медленного охлаждения от 750°К до комнатной температуры кварцевой ампулы, заполненной многократно очищенной зонной плавкой теллуrom. Слиток теллура длиной 6 см и диаметром 2

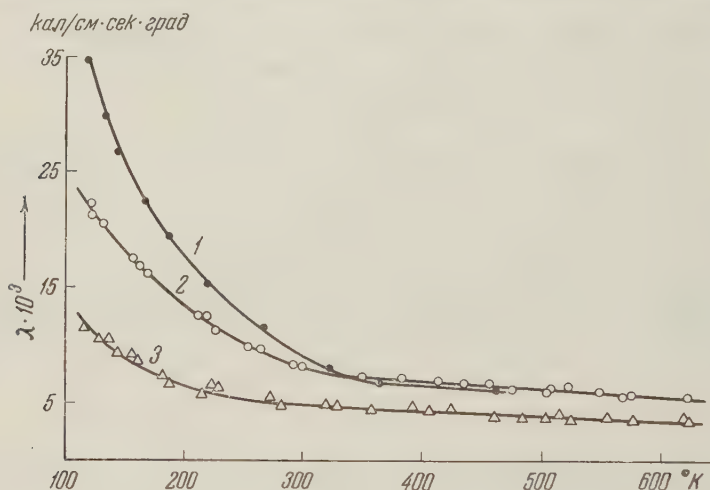


Рис. 1. Теплопроводность монокристаллических образцов в зависимости от кристаллографического направления. 1 — теплопроводность образца № 1, отожженного в вакууме при 400° в течение 24 час.; 2 — теплопроводность всех остальных образцов вдоль кристаллографической оси; 3 — теплопроводность образцов перпендикулярно кристаллографической оси

оказался сплошным монокристаллом без каких-либо отдельных мелкокристаллических вкраплений. Монокристалл раскалывался по параллельным плоскостям, образуя на месте скола блестящие зеркальные поверхности. Нормаль к поверхности скола монокристалла образует с осью ампулы угол 27° (ампула при выращивании монокристалла располагалась в печи вертикально).

Из монокристалла были вырезаны образцы для измерения теплопроводности вдоль плоскостей скола и в перпендикулярном к ним направлении. Измерялись также электропроводность и эффект Холла. Методика измерения теплопроводности была та же, что в работе ⁽¹⁾.

На рис. 1 представлен температурный ход изменения теплопроводности, а на рис. 2 температурная зависимость электропроводности наших образцов в интервале 100—640° К. Кривые рис. 1 показывают наличие силь-

выраженной анизотропии теплопроводности в направлении кристаллографических осей монокристалла, которая ослабляется с повышением температуры. Так, при температуре 100°K λ_{\parallel} — коэффициент теплопроводности при тепловом потоке, направленном вдоль плоскости скола, более чем в 2 раза превышает значения λ_{\perp} — коэффициента теплопроводности при тепловом потоке, направленном перпендикулярно плоскостям скола. При 500°K λ_{\parallel} в 1,5 раза больше λ_{\perp} .

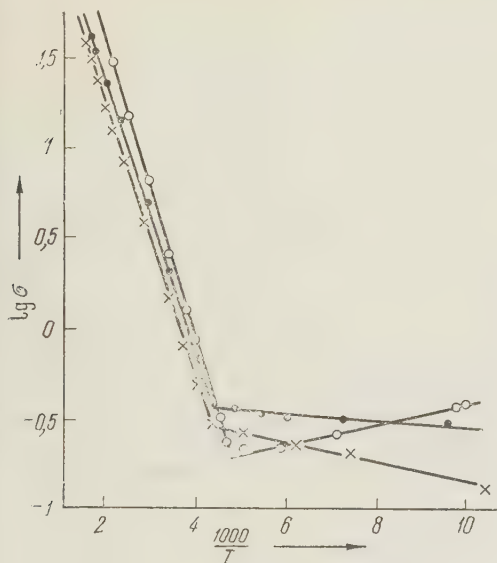


Рис. 2

Рис. 2. Электропроводность для трех монокристаллических образцов, измеренная вдоль кристаллографической оси в координатах $\lg \sigma$, $\frac{1000}{T}$

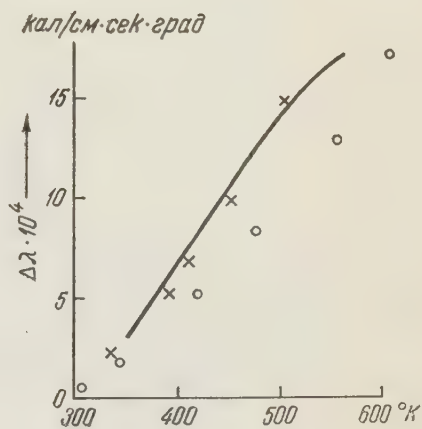


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость отклонения теплопроводности от линейного закона в монокристаллах. Кривая показывает разность между экспериментальными значениями и значениями, рассчитанными по закону Эйнена, т. е. $\Delta\lambda_0 = \lambda_{\text{эксп}} - \lambda_{\text{ф}}$. Крестики и кружочки выражают для различных образцов значение той доли теплопроводности, которая обусловлена носителями тока и рассчитана по соотношению Давыдова — Шмушкевича

Явление анизотропии теплопроводности в монокристалле теллура, возможно, обязано тому, что при направлении теплового потока вдоль плоскостей скола тепловое сопротивление обусловлено в основном рассеянием фононов на фононах. В случае же теплового потока, направленного перпендикулярно плоскостям скола, наряду с рассеянием фононов на фононах, возникает еще значительное рассеяние фононов на кристаллических слоях как дополнительных центрах рассеяния. Следствием этого является значительное изменение как величины, так и температурного хода теплопроводности λ_{\perp} по сравнению с λ_{\parallel} , в особенности при низких температурах. Наблюдаемая в данном случае картина теплопроводности аналогична полученной при исследовании теплопроводности поликристаллических образцов теллура. В последних роль границ кристаллических слоев могут играть межкристаллические прослойки, которые, помимо возможных примесей, являются центрами рассеяния фононов. Этим же, очевидно, можно объяснить и тот факт, что характер температурного хода теплопроводности поликристаллических образцов подобен характеру изменения теплопроводности монокристалла теллура в направлении, перпендикулярном плоскости скола, при небольшой количественной разнице λ в соответствующем температурном интервале.

Наши данные по электропроводности образцов монокристалла теллура как вдоль плоскости скола, так и перпендикулярно к ней позволяют пред-

положить, что при низких температурах, вплоть до комнатных, электронная часть теплопроводности $\Delta\lambda_e$ в исследованных образцах должна быть пренебрежимо малой, а вся теплопроводность в указанном температурном интервале в основном может быть приписана тепловой диффузии фононов.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности монокристалла теллура вдоль кристаллографических осей и перпендикулярно к ним при низких температурах имеет соответственно вид:

$$\lambda_{\parallel} \sim 3T^{-1} \frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}} \quad \text{и} \quad \lambda_{\perp} \sim 1,3T^{-1} \frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}},$$

а при высоких температурах

$$\lambda_{\parallel} \sim T^{-0,6} \frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}} \quad \text{и} \quad \lambda_{\perp} \sim T^{-0,2} \frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}.$$

Ослабление температурного падения теплопроводности в монокристалле теллура при высоких температурах может быть приписано, как и в случае поликристаллических образцов, участию носителей тока в переносе тепловой энергии.

Величина электропроводности образцов монокристалла теллура и ее температурный ход недостаточны для того, чтобы добавочная теплопроводность, обусловленная тепловой диффузией носителей заряда и выражаемая законом Видемана—Франца, могла объяснить расхождение между экспериментальными значениями коэффициента теплопроводности и законом $\lambda \sim cT^{-1}$. Действительно, рассчитанные по формуле

$$\lambda = \frac{c}{T} + 2\left(\frac{k}{e}\right)^2 T\sigma$$

(где σ — электропроводность) значения коэффициента теплопроводности гораздо ниже значений, полученных нами экспериментально.

Рассмотренное расхождение можно объяснить участием в монокристаллических образцах, так же как и поликристаллических, наряду с тепловой диффузией носителей тока еще диффузии и рекомбинации электронно-дырочных пар, которые могут играть значительную роль в области собственной проводимости теллура. Об этом свидетельствует кривая рис. 3, которая показывает, что величина отклонения $\lambda_{\text{эксп}}$ от λ_f подчиняется соотношению Давыдова — Шмушкевича (^{2,3}).

Дагестанский филиал
Академии наук СССР

Поступило
28 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. И. Амирханов, Г. Б. Багдуев, И. А. Кажлаев, ДАН, **117**, № 6, 935 (1957). ² Б. И. Давыдов, И. М. Шмушкевич, Усп. физ. наук, **24**, в. 1, 21 (1940). ³ А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, № 1, 65 (1956).

Б. И. ВЕРКИН и И. М. ДМИТРЕНКО

**ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭФФЕКТА
ДЕ ХААЗА — ВАН АЛЬФЕНА У КРИСТАЛЛОВ ЦИНКА
ОТ ДАВЛЕНИЯ**

(Представлено академиком П. Л. Капицей 10 X 1958)

Известно, что всестороннее сжатие кристаллов висмута и цинка давлением $p \sim 1750$ кГ/см² приводит к значительному изменению периодов (и амплитуд) осцилляций их магнитной восприимчивости при низких температурах; особенно значительны (до 50%) эти изменения у кристаллов цинка (¹⁻³). В последнее время было установлено также влияние всестороннего сжатия давлением $p \sim 1750$ кГ/см² на параметры явления де Хааза — ван Альфена и у кристаллов бериллия и олова.

Высокая чувствительность периодов осцилляций восприимчивости, а значит и ряда особенностей энергетического спектра электронов в указанных металлах к малым упругим деформациям решетки обусловлена сложностью энергетического спектра электронов — наличием у этих металлов нескольких, сильно отличающихся по численности, групп электронов с разными законами дисперсии. Указанная высокая чувствительность явления де Хааза — ван Альфена к малым упругим деформациям теоретически истолкована в работе А. М. Косевича (⁴), где количественно рассмотрен также и вопрос о влиянии различного внешнего давления на восприимчивость в постоянном магнитном поле.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию магнитных свойств кристаллов цинка при низких температурах в постоянном поле и при разных значениях давления.

Метод исследования анизотропии магнитных свойств кристаллов цинка по-прежнему состоял в измерении пары сил, действующей на этот кристалл, расположенный внутри изотропной в магнитном отношении бомбочки высокого давления, подвешенной на тонкой упругой нити и помещенной в однородное магнитное поле (¹⁻³).

Исследования магнитных свойств кристаллов цинка проведены при температурах 4,2; 14 и 20° К в интервале давлений $0 \leq p \leq 1750$ кГ/см² и полей $H \leq 20\,000$ эрст. Максимальное давление в бомбе создавалось замерзавшей в постоянном объеме водой (⁵); для получения меньших давлений использовались водные растворы этилового спирта (⁶). Давление в бомбочке изменялось через 250 кГ/см².

Было исследовано два кристалла цинка, ориентированных в приборе так, что бинарная ось кристалла совпадала с осью подвеса его и бомбочки, главная кристаллографическая ось располагалась в горизонтальной плоскости, образуя различные углы θ с вектором поля. При каждом значении давления в бомбочке для двух значений θ (20 и 75°) измерялась зависимость $\chi_2 = \chi_3 - \chi_1$ от напряженности поля и определялся период осцилляции восприимчивости.

Результаты проведенных исследований изображены на рис. 1, где по оси ординат отложена величина периода осцилляции восприимчивости, а по оси абсцисс — давление в бомбочке, обеспечивающее всестороннее сжатие кристалла.

Как оказалось, зависимость периода осцилляций восприимчивости от давления имеет весьма сложный периодический характер, причем ход кривых, а также относительные измерения периода с давлением практически одинаковы для обоих значений θ .

Как и следовало ожидать (⁴, ³, ⁷), анизотропия магнитных свойств кристаллов цинка осциллирует с давлением при $H = \text{const}$, однако этот эффект весьма сильно осложнен периодической зависимостью периода от давления. Укажем также, что не только период, но и амплитуда осцилляций зависят от давления немонотонно.

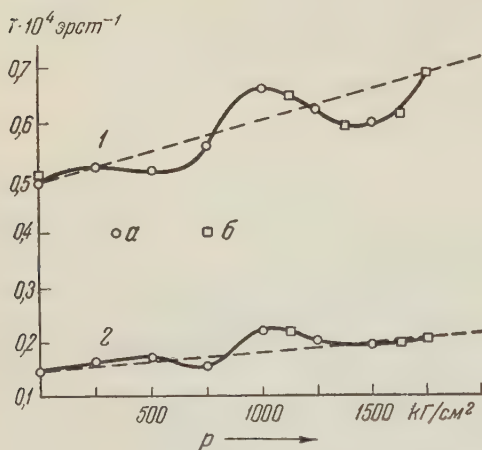


Рис. 1. Зависимость периода осцилляций анизотропии восприимчивости кристаллов цинка от давления; $T = 4,2^\circ \text{K}$. 1 — $\theta = 20^\circ$; 2 — $\theta = 75^\circ$. а — кристалл Zn-8; б — кристалл Zn-9

восприимчивости зависит от температуры, весьма значительно (на десятки процентов) увеличиваясь с ростом температуры в указанном интервале. В области водородных температур амплитуда осцилляций не изменяется под давлением.

Итак, проведенные исследования привели к установлению двух новых особенностей эффекта де Хааза — ван Альфена:

1. Период осцилляций восприимчивости цинка зависит от давления периодически.

2. В то время как у свободных кристаллов цинка при $T \leq 20,4^\circ \text{K}$ период не изменяется с температурой, период осцилляций восприимчивости кристалла, сжатого давлением 1000 кГ/см^2 , значительно возрастает с увеличением температуры в том же интервале.

Обе эти особенности не могут быть объяснены существующей теорией явления де Хааза — ван Альфена, в основе которой лежат сильные неравенства $kT \ll E_0$ и $\mu H \ll E_0$. Возможно, что полученные экспериментальные данные могут найти объяснение при учете ослабления этих неравенств вызванного уменьшением E_0 под давлением, а также при учете периодической зависимости химического потенциала электронов от давления.

Пользуемся случаем выразить благодарность А. М. Косевичу за обсуждение результатов исследования.

Физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
23 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. И. Веркин, И. М. Дмитренко, Б. Г. Лазарев, ЖЭТФ, 31, 53 (1956).
- ² И. М. Дмитренко, Б. И. Веркин, Б. Г. Лазарев, ЖЭТФ, 31, 287 (1957).
- ³ И. М. Дмитренко, Б. И. Веркин, Б. Г. Лазарев, ЖЭТФ, 35, 328 (1958).
- ⁴ А. М. Косевич, ЖЭТФ, 35, 738 (1958).
- ⁵ Б. Г. Лазарев, Л. С. Кан, ЖЭТФ, 14, 463, 470 (1944).
- ⁶ Н. Б. Брандт, А. К. Томашик, Прибор и техн. эксп., № 2, 113 (1958).
- ⁷ Н. Е. Алексеевский, Н. Б. Брандт, Т. И. Костина, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 790 (1957).
- ⁸ Б. И. Веркин, И. Ф. Михайлов, ЖЭТФ, 24, 342 (1953).
- ⁹ Т. G. Berlincourt, M. C. Steele, Phys. Rev., 95, 1421 (1954).
- ¹⁰ Г. Е. Зильберман, ЖЭТФ, 25, 713 (1953).

ГУАНЬ ДИН-ХУА

ДИФРАКЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЗВУКОВЫХ ВОЛН НА ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ ИМПЕДАНСНЫХ ТРУБЕ И СТЕРЖНЕ

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 23 IX 1958)

Широко применяемые в радиотехнике цилиндрические излучатели поверхностных волн имеют острую направленность при небольших поперечных размерах и сравнительно простой конструкции. Такого типа излучатели могут быть применены и в акустике ⁽¹⁾, однако их строгая теория пока не разработана. В данной работе методом Винера — Хопфа дано строгое решение задачи о дифракции поверхностных волн на конце полубесконечной импедансной трубы. Для решения же задачи о дифракции поверхностной волны на импедансном стержне получена бесконечная система алгебраических уравнений, которая может быть разрешена методом последовательных приближений.

Решим сначала задачу для трубы. Введем цилиндрическую систему координат r, z и будем считать, что тонкая стенка трубы находится при $r = a, z > 0$, импедансы на внутренней и наружной сторонах ее отличаются только знаком. Временной множитель $e^{-i\omega t}$ будем всюду опускать. Тогда потенциал скорости Φ должен удовлетворять волновому уравнению

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + k^2 \Phi = 0 \quad (1)$$

с граничными условиями

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} + \sigma \Phi = 0 \quad \text{при } r = a, z > 0, \quad (2)$$

где σ — положительное вещественное число, характеризующее чисто реактивный импеданс. Считаем, что среда имеет некоторое поглощение, что соответствует $\text{Im } k > 0$; в окончательных формулах перейдем к пределу $\text{Im } k = 0$.

Пусть справа (в направлении отрицательных z) набегают поверхностная волна

$$\Phi_{\text{пад}} = A \frac{H_0(qr)}{H_0(qa)} e^{-ihz}, \quad r > a, \quad (3)$$

где $q = \sqrt{k^2 - h^2}$ — положительная мнимая величина, определяемая граничным условием (2); $H_0(qr) \equiv H_0^{(1)}(qr)$ — функция Ханкеля первого рода.

Решение ищется в виде суммы набегающей поверхностной волны (3) и интеграла

$$\Phi(r, z) = \frac{\pi i}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega z} \left\{ \begin{aligned} &J_0(vr) [vaH'_0(va) + \sigma aH_0(va)] \\ &H_0(vr) [vaJ'_0(va) + \sigma aJ_0(va)] \end{aligned} \right\} F(\omega) d\omega, \quad (4)$$

где $F(\omega)$ — функция, подлежащая определению, и $v = \sqrt{k^2 - \omega^2}$, $\text{Im } v > 0$. В фигурной скобке верхнюю строчку следует брать при $r < a$, а нижнюю — при $r > a$.

Подставляя выражение (4) в условия непрерывности полного поля и его производной по r при $r = a, z < 0$ и граничные условия (2) при $z > 0$,

получаем соответственно интегральные уравнения

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega z} F(\omega) d\omega = -Ae^{-ihz} \quad \text{при } z < 0,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega z} v \Psi'(\omega) F(\omega) d\omega = 0 \quad \text{при } z > 0,$$

где функция

$$\Psi'(\omega) = \frac{\pi}{va} [vaJ'_0(va) + \sigma aJ_0(va)] [vaH'_0(va) + \sigma aH_0(va)]$$

регулярна и не имеет нулей в полосе $-k_0 \leq \text{Im } \omega \leq k_0$ ($k_0 < \text{Im } h$) и стремится к единице равномерно, если $|\omega| \rightarrow \infty$ в этой полосе.

Определение функции $F(\omega)$ из уравнений (5) и (6) сводится согласно (или ⁽³⁾) к разбиению функции $\Psi'(\omega)$ на множители $\phi_1(\omega)$ и $\phi_2(\omega)$ так, что функция $\phi_1(\omega)$ регулярна и не имеет нулей при $\text{Im } \omega \geq -k_0$, а функция $\phi_2(\omega)$ обладает теми же свойствами при $\text{Im } \omega \leq k_0$, причем

$$\phi_1(\omega) = \phi_2(-\omega).$$

Следуя ⁽³⁾, для функций $\phi_1(\omega)$ и $\phi_2(\omega)$ получаем выражения

$$\phi_1(\omega) = \left\{ \frac{\pi}{ka + \omega a} [vaH'_0(va) + \sigma aH_0(va)] [vaJ'_0(va) + \sigma aJ_0(va)] \frac{h + \omega}{h - \omega} \frac{\omega_0 + \omega}{\omega_0 - \omega} \right\}^{1/2} e^{1/2 M(\omega a)},$$

$$\phi_2(\omega) = \left\{ \frac{\pi}{ka + \omega a} [vaH'_0(va) + \sigma_0(va)] [vaJ'_0(va) + \sigma aJ_0(va)] \frac{h - \omega}{h + \omega} \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0 + \omega} \right\}^{1/2} e^{-1/2 M(\omega a)},$$

где

$$M(u) = \frac{2u}{\pi} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \int_{w_{m-1}^a}^{w_m^a} \frac{\Omega(v) - \Omega(v_{m-1})}{u^2 - w^2} dw + \int_{ka}^{w_0^a} \frac{\Omega(v) dw}{u^2 - w^2} \right\};$$

функция

$$\Omega(v) = \arg [\sigma H_0(va) + vH'_0(va)] + \frac{\pi}{2} = \arctg \frac{\sigma N_0(va) + vN'_0(va)}{\sigma J_0(va) + vJ'_0(va)} + \frac{\pi}{2}$$

есть непрерывная функция аргумента, удовлетворяющая условию

$$\Omega(v_m) = m\pi;$$

$w_m = \sqrt{k^2 - v_m^2}$; v_m есть m -й корень уравнения

$$vJ'_0(va) + \sigma J_0(va) = 0.$$

Зная $\phi_1(\omega)$ и $\phi_2(\omega)$, можно написать решение уравнений (5) и (6) в виде

$$F(\omega) = \frac{A}{2\pi i} \frac{V \sqrt{k+h} \phi_1(h)}{(\omega + h) V \sqrt{k-h} \phi_2(\omega)}.$$

Подставляя выражение (15) в формулу (4), получаем строгое решение сформулированной выше задачи.

Поле внутри трубы вычисляем, деформируя вверх путь интегрирования в (4) для верхней строчки в фигурной скобке и сводя интеграл к сумме вычетов:

$$\Phi = A \sum_{m=0}^{\infty} R_m \frac{J_0(v_m r)}{J_0(v_m a)} e^{i\omega_m z} \quad \text{при } r < a, z > 0,$$

$$R_m = \frac{\sqrt{k + \omega_m \psi_1(h)}}{(\omega_m + h) \sqrt{k - \omega_m \psi_2'(\omega_m)}} \quad (17)$$

Значения (4) на больших расстояниях от трубы вычислим методом преваля.

Вводя полярные координаты по формулам $z = R \cos \varphi$, $r = R \sin \varphi$, получим

$$\Phi \sim \pi a [k \sin \varphi J_0'(ka \sin \varphi) + \sigma J_0(ka \sin \varphi)] F(k \cos \varphi) \frac{e^{ikR}}{R} + \Phi', \quad (18)$$

$$\Phi' = \begin{cases} -A \frac{H_0(qr)}{H_0(qa)} e^{-ihz} & \text{при } \varphi > \pi - \xi, \\ 0 & \text{при } \pi - \xi > \varphi > \xi, \\ AR_0 \frac{H_0(qr)}{H_0(qa)} e^{ihz} & \text{при } \varphi < \xi; \end{cases} \quad (19)$$

здесь $h = k \cos \xi$.

Если устремить $\text{Im } k$ к нулю, то можно преобразовать $M(u)$ в форму, удобную для вычисления (интеграл для $\text{Re } M(u)$ понимается в смысле главного значения при $|u| < k$):

$$\text{Re } M(u) = \frac{1}{\pi} \int_{-ka}^{ka} \frac{\Omega(v) dv}{w - u} + \sum_{m=1}^n \ln \frac{w_m a + u}{w_m a - u}, \quad (20)$$

$$\text{Im } M(u) = \frac{2u}{\pi} - \Omega(\sqrt{k^2 a^2 - u^2}) +$$

$$\frac{1}{i} \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{m=n+1}^N \ln \frac{w_m a + u}{w_m a - u} - \frac{1}{\pi} \int_{-w_N a}^{w_N a} \frac{\Omega(v) dv}{w - u} \right\} \text{ при } |u| < k, \quad (21)$$

$$\text{Im } M(u) = \frac{2u}{\pi} +$$

$$\frac{1}{i} \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{m=n+1}^N \ln \frac{w_m a + u}{w_m a - u} - \frac{1}{\pi} \int_{-w_N a}^{w_N a} \frac{\Omega(v) dv}{w - u} \right\} \text{ при } |u| > k, \quad (22)$$

где n — число волн, распространяющихся внутри трубы при данных ka и a .

Случай дифракции на стержне можно представить как суперпозицию поверхностной волны, распространяющейся вдоль наружной стороны трубы, частично забегающей внутрь, и множества волн, распространяющихся внутри трубы, превращающихся в другие волны на открытом конце трубы. Амплитуды этих волн должны быть выбраны таким образом, чтобы результирующий потенциал скорости или его производная по z равнялась нулю при $z = 0$, $r < a$, что соответствует случаям абсолютно мягкого или абсолютно жесткого торцов.

Сначала вычислим поле, возникающее в результате дифракции n -й нормальной волны, набегающей на открытый конец трубы изнутри. Пусть падает волна

$$\Phi_{n \text{ пад}} = A_n \frac{J_0(v_n r)}{J_0(v_n a)} e^{-i\omega_n z}, \quad r < a, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (23)$$

По аналогии с дифракцией наружной поверхностной волны поле внутри трубы для n -й набегающей нормальной волны выражается формулой

$$\Phi_n = A_n \left\{ \frac{J_0(v_n r)}{J_0(v_n a)} e^{-i\omega_n z} + \sum_{m=0}^{\infty} R_{nm} \frac{J_0(v_m r)}{J_0(v_m a)} e^{i\omega_m z} \right\} \text{ при } r < a, \quad (2)$$

где R_{nm} определяется формулой

$$R_{nm} = \frac{\sqrt{k + \omega_m} \psi_1(\omega_n)}{(\omega_m + \omega_n) \sqrt{k - \omega_m} \psi_2'(\omega_m)}. \quad (2)$$

Для случая с абсолютно жестким торцом потребуем, чтобы

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\partial \Phi_n}{\partial z} \right)_{z=0} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{z=0} \text{ при } r < a, \quad (2)$$

где функция Φ определяется формулой (16). Тогда получаем бесконечную систему алгебраических уравнений относительно A_n :

$$A_n = AR_n + \sum_{m=0}^{\infty} A_m R_{mn}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2)$$

которая может быть разрешена методом последовательных приближений. Для первого приближения берем $A_0 = AR_0 + A_0 R_{00}$. Для второго приближения берем $A_0 = AR_0 + A_0 R_{00} + A_1 R_{10}$, $A_1 = AR_1 + A_0 R_{01} + A_1 R_{11}$ и т. д.

Для тонкого стержня такой метод дает хороший результат уже при нескольких первых приближениях. В самом деле, в этом случае ka и ωa могут быть такими, что в трубе ни одна нормальная волна не может распространяться; тогда скорость внутри трубы быстро падает к нулю по мере удаления от конца трубы, и физическая картина существенно не отличается от стержня с твердым торцом.

Изложенный метод можно применить и для электромагнитного случая. Для симметричной электрической волны вместо потенциала скорости будем фигурировать продольный электрический вектор Герца вида $\Pi_z = \Pi(r) e^{-i\omega z}$, а для симметричной магнитной волны продольный магнитный вектор Герца вида $\tilde{\Pi}_z = \tilde{\Pi}(r) e^{-i\omega z}$.

В заключение выражаю благодарность моему руководителю чл.-корр. АН СССР Л. М. Бреховских за ценные советы и указания при выполнении данной работы.

Поступило
22 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Бреховских, Поверхностные волны в акустике, Докл. на 4-й Всесоюзной акустич. конф., М., 1958. ² В. А. Фок, Матем. сборн., 14, № 1—2, 3 (1944). ³ Л. А. Вайнштейн, Дифракция электромагнитных и звуковых волн на открытом конце волновода, 1953.

И. Г. КЕСАЕВ

УВЕЛИЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ДУГИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ И ПРИНЦИП МАКСИМУМА ПОЛЯ

(Представлено академиком Л. А. Арцимвичем 9 X 1958)

В работе автора ⁽¹⁾ на примере дуги со ртутным катодом был рассмотрен ряд явлений внутренней неустойчивости металлических дуг, зависящей от свойств катодного пятна на холодных катодах. Для понимания природы этой неустойчивости и ее роли в поведении катодного пятна имеют существенное значение данные об изменении устойчивости дуги в зависимости от внутренних условий разряда, сообщаемые в настоящей статье.

К числу наиболее очевидных проявлений неустойчивости дуги относятся ее самопроизвольные погасания, позволяющие ввести понятие средней продолжительности существования дуги.

Эту величину естественно избрать в качестве меры устойчивости дуги при описываемых условиях опыта. В описываемой работе одним из методов воздействия на дугу служило наложение продольного магнитного поля. Такой тип поля оказывает минимальное влияние на движение катодного пятна и на перепады напряжения в разряде, вследствие чего производимые полем изменения носят сравнительно простой характер. Они могут быть сведены к искажению траекторий электронов и к уменьшению их поперечной диффузии как интегральному результату этих искажений. Близкого результата можно было ожидать от добавления инертного газа с достаточно высоким потенциалом ионизации, в связи с чем представляло интерес сравнение влияний поля и газа.

Предназначенная для опытов трубка (см. рис. 1) с ртутным катодом 1 и плоским анодом 2 помещалась между полюсами электромагнита 6, 7, способного создавать однородное поле с напряженностью до 10^4 эрст. В одной из трубок расстояние d между электродами составляло около 0,3 см, в другой d было увеличено до 2 см. В первом случае условия опыта приближались к условиям короткой дуги, поведение которой определяется свойствами катодного пятна. Дуга возбуждалась с помощью полупроводникового зажигающего импульса напряжения длительностью порядка 10^{-5} сек. Анод и днище катода 4, 5 были изготовлены из немагнитной стали, благодаря чему исключалось искажение поля и обеспечивался хороший теплообмен между ртутью и циркулировавшей в полости катода водой с заданной температурой 20° . Источником напряжения служила аккумуляторная батарея большой емкости, а изменение тока производилось с помощью трансформаторных сопротивлений.

С целью измерения $\bar{\tau}$ была создана электронная схема, действовавшая на принципе накопления заряда и состоявшая из трех блоков. Один из них служил для измерения интервалов времени τ_i от момента возбуждения дуги и до спонтанного погасания, а также выполнял автоматически суммирование

необходимого количества отсчетов $\sum_{i=1}^n \tau_i$. Общее число отсчетов n

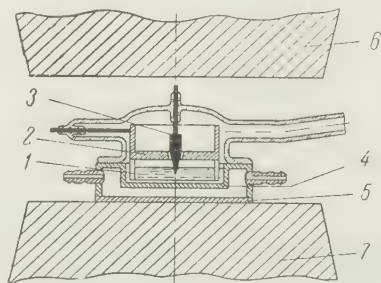


Рис. 1. Устройство экспериментальной трубки и ее расположение между полюсами электромагнита

в каждой серии измерений фиксировалось счетчиком электрических импульсов. Ввиду статистического характера распределения величин среднее значение ϑ выводилось на основании 500 отсчетов как $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \vartheta_i$.

Полученные таким путем данные следовало относить к средним значениям тока I , определявшимся для каждой серии отсчетов с помощью двух

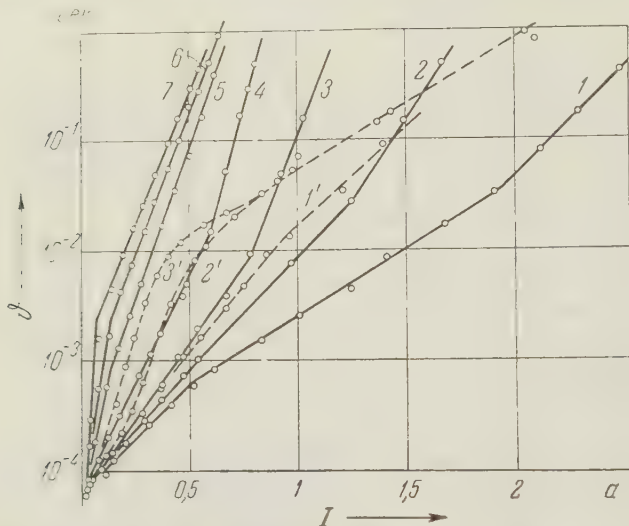


Рис. 2 Результаты измерений средней продолжительности жизни дуги. 1 — $H = 0$; 2 — $H = 450$ эрст.; 3 — $H = 1000$ эрст.; 4 — $H = 2070$ эрст.; 5 — $H = 3970$ эрст.; 6 — $H = 5500$ эрст.; 7 — $H = 7250$ эрст.; 1' — $p_{\text{He}} = 1$ мм; 2' — $p_{\text{He}} = 6$ мм; 3' — $p_{\text{He}} = 20$ мм

остальных блоков схемы как отношение прошедшего через трубку заряда к полной длительности тока.

Результаты измерений ϑ в зависимости от I для короткой дуги ($d = 0,3$ см) отличаются на рис. 2 полулогарифмическом масштабе.

Семейство сплошных кривых относится к чисто ртутному разряду, подвергнутому действию магнитного поля.

Пунктирными кривыми представлены результаты измерений ϑ в отсутствие поля, но при добавлении различных порций He .

Общим для большинства кривых является то, что они состоят из двух прямолинейных участков, свидетельствующих о существовании зависимости экспоненциального типа

$$\vartheta = \vartheta_0 e^{\psi I},$$

где ϑ_0 и ψ принимают различные значения для нижнего и верхнего участков кривых. В пределах нижнего участка результаты измерений могут быть представлены значениями постоянных

$$\vartheta_0 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}, \quad \psi = (4,5 + 1,17H^2) a^{-1},$$

причем H должна быть выражена в килоэрстедах. В пределах верхнего участка зависимость от H носит более сложный характер, вследствие чего невозможно выразить аналитически ϑ в функции I лишь для отдельных кривых.

В табл. 1 приведены значения постоянных формулы (1) для верхнего участка кривых применительно к двум крайним случаям — отсутствию поля и наиболее сильного поля при двух избранных значениях d .

Таблица 1

	$d = 0,3$ см		$d = 2$ см	
	$H = 0$	$H = 7250$ эрст.	$H = 0$	$H = 7695$ эрст.
ϑ_0 , сек.	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-4}$
ψ , a^{-1}	2,86	10,9	2,07	16,25

Как показывают приведенные данные, ϑ монотонно и резко увеличивается с ростом тока и напряженности поля. Степень влияния поля наглядно иллюстрируют следующие цифры. В условиях короткой дуги наложение поля напряженностью до 7250 эрст. при токе в 1 а приводит к увеличению ϑ более чем в $2 \cdot 10^4$ раз, а при токе в 2 а под влиянием того же поля ϑ увеличивается уже в $1 \cdot 10^8$. При увеличении длины дуги влияние поля становится еще более резким. Представляет интерес то обстоятельство, что добавление инертного газа приводит также к увеличению ϑ , но в этом случае форма кривых оказывается заметно измененной.

Несмотря на существование перелома на кривых, приведенные данные позволяют рассматривать экспоненциальную зависимость ϑ от I как общую тенденцию дугового разряда, что подтверждается данными прежних измерений (²⁻⁴). Следует подчеркнуть, что эти данные характеризуют поведение самого катодного пятна, поскольку погасания дуги являются результатом неустойчивости именно этой части разряда. Как было установлено ранее (¹), в течение своего существования пятно проходит через ряд критических состояний, каждое из которых может завершиться либо погасанием дуги, либо ее восстановлением. Ввиду этого уместно ввести понятие вероятности погасания дуги $P(I, H)$, определив ее как отношение частоты погасаний к частоте критических состояний. Если $\Delta\vartheta$ представляет средний интервал между критическими состояниями, то $P(I, H) = \Delta\vartheta/\vartheta$, откуда вытекает соотношение

$$P(I, H) = \frac{\Delta\vartheta}{\vartheta_0} e^{-\psi I}. \quad (3)$$

При уменьшении тока до нуля $P(I, H)$ должна стремиться к 1, вследствие чего величины $\Delta\vartheta$ и ϑ_0 должны быть тождественно равны. Отсюда следует, что ϑ_0 представляет собой длительность нормального жизненного цикла катодного пятна между двумя последовательными критическими состояниями. Уже сама форма зависимости (3) внушает мысль, что погасание пятна при каком-либо токе I является сложным событием, складывающимся из независимых событий погасания многих элементарных пятен или очагов эмиссии, из которых состоит катодное пятно. Действительно, если обозначить через i_0 ток, приходящийся на элементарное пятно, то $I = ki_0$, и (3) переписывается в форме $P(I, H) = [e^{-\psi i_0}]^k$, позволяющей интерпретировать выражение в скобках как вероятность погасания элементарного пятна, а $P(I, H)$ — как вероятность одновременного погасания k независимых пятен. Это может служить объяснением экспоненциальной зависимости ϑ от I .

При объяснении обнаруженного резкого увеличения ϑ под влиянием поля следует иметь в виду две принципиально различных стороны воздействия поля. Одна из них заключается в истинном увеличении устойчивости пятна в магнитном поле. Несомненно, однако, что увеличение ϑ в какой-то степени связано также с облегчением условий восстановления дуги в присутствии поля. Стабилизирующее действие продольного поля может служить указанием на электродинамическую природу неустойчивости пятна одного из типов, присущих плазменному шнуру, сжатому собственным магнитным полем (⁵). Такому предположению, однако, противоречит то, что аналогичное действие поля наблюдается при любой его ориентации по отношению к катоду. Для обоих механизмов влияния поля решающее значение должно иметь уменьшение диффузии быстрых электронов из области катодного пятна, что подтверждается формой зависимости ψ от H в эмпирическом соотношении (2). Сопоставляя его с известной формулой Таунсенда (⁶) для коэффициента поперечной диффузии электронов D_H в магнитном поле, вероятность погасания дуги можно представить в форме

$$P(I, H) = e^{-\alpha I/D_H}, \quad (3a)$$

причем из этого сопоставления извлекается дополнительно информация о том, что приведенное к нулю давление пара в области катодного пятна до-

стигает 15 мм. Если стабилизирующее действие газа обусловлено теми же причинами, то следует ожидать эквивалентного действия поля и газа при условии равенства среднего пробега электронов λ и среднего ларморовского радиуса R , которым принято характеризовать действие поля. Такого рода сравнение по данным рис. 2 убеждает в том, что влияние газа оказывается значительно более резким. Объяснение этого доставляет наблюдение свечения разряда. При малых токах свечение содержит выраженный гелиевый спектр, указывающий на интенсивное возбуждение гелия при подъемах на приращения, соответствующих критическому состоянию пятна. Возбуждение гелия, очевидно, является дополнительным источником ионизации ртутного пара. С увеличением тока этот механизм стабилизации играет меньшую роль вследствие уменьшения импульсов напряжения, в связи с чем наклон кривых резко уменьшается. Весьма показательно, что включение магнитного поля гасит гелиевый спектр и сопровождается резким увеличением Φ . Указанный опыт служит убедительной демонстрацией стабилизирующего действия поля.

Описанные в работе данные приводят к выводу, что одной из первичных причин неустойчивости дуги является рассеяние зарядов и связанной с ними энергии из области катодного пятна. Магнитное поле резко уменьшает указанные потери, на чем основывается его стабилизирующее действие. Очевидно, что важная роль в формировании дуги и поддержании катодного пятна должна быть отведена собственному полю дуги, напряженность которого вблизи границ пятна достигает 600 эрст. и более. В общем случае в присутствии стороннего поля поведение пятна должно зависеть от суммарного поля, распределение которого будет изменяться с изменением положения и формы эмиссионной поверхности. Исходя из представления о непрерывном возникновении и распаде эмиссионных центров и обнаруженного стабилизирующего действия поля, можно сформулировать следующее общее правило, определяющее поведение катодного пятна на холодных катодах при низких давлениях: в течение каждого достаточно малого промежутка времени катодное пятно претерпевает такие изменения, в результате которых эмиссионная поверхность должна занять область катода с максимальной напряженностью «действующего» мгновенного распределения магнитного поля. Как было показано экспериментально (⁷), применение данного правила позволяет, в частности, предсказать траекторию катодного пятна в произвольном сильном поле, а также объяснить наблюдающееся взаимодействие отдельных частей пятна после их отделения друг от друга. Используя это правило, легко объяснить основные особенности структуры пятна и его тенденцию к непрерывному делению. Так как область с максимальной напряженностью поля оказывается всегда у границ функционирующего пятна, форма эмиссионной поверхности непрерывно изменяется. Напряженность в центре пятна минимальна, вследствие чего это изменение принимает прежде всего характер деления пятна. В то же время при любой достройке пятна, связанной с увеличением тока, новые эмиссионные центры должны возникать у границ существующей эмиссионной поверхности, чем и объясняется ее очаговая структура. Приведенные иллюстрации применения принципа максимума поля свидетельствуют о его общности, чем подтверждается справедливость положенных в его основу представлений.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
8 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Кесаев, ДАН, **122**, № 3 (1958). ² C. W. Lufcy, P. L. Copeland J. Appl. Phys., **16**, 740 (1944). ³ P. L. Copeland, W. H. Sparing, J. Appl. Phys., **16**, 302 (1945). ⁴ H. V. Bertele, Brit. J. Appl. Phys., **3**, 358 (1952). ⁵ В. Д. Шафранов, Атомная энергия, **5**, 38 (1956). ⁶ Y. S. Townsend, Electricity in Gases, § 89, 1914. ⁷ И. Г. Кесаев, ДАН, **112**, 619 (1957); **113**, 71 (1957).

В. И. ТАТАРСКИЙ и Л. Н. ЖУКОВА

О ХРОМАТИЧЕСКОМ МЕРЦАНИИ ЗВЕЗД

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 3 X 1958)

Как известно, близкие к горизонту звезды испытывают сильное хроматическое мерцание, т. е. беспорядочное изменение цвета. Монтиньи ⁽¹⁾ более 100 лет назад дал в основном правильное качественное объяснение этого явления, однако до сих пор не существует количественного расчета хроматического мерцания. Ниже приводится расчет хроматического мерцания, основанный на волновом уравнении* и на представлениях теории локальной изотропной турбулентности. Так как атмосфера обладает слабой дисперсией, то рефракция лучей разного цвета различна. Поэтому, если два луча с длинами волн λ_1 и λ_2 сходятся в одну точку наблюдения на поверхности Земли, то на некоторой высоте z они разделены расстоянием ρ , которое с достаточной точностью выражается формулой ⁽¹⁾

$$\rho(\Delta\lambda, \theta) = D_0(\theta) [n(\lambda_1) - n(\lambda_2)] (1 - e^{-z/H}). \quad (1)$$

Здесь θ — зенитное расстояние источника света; $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$; $D_0(\theta)$ — функция θ , рассчитанная в ⁽¹⁾; $H = 8$ км — высота однородной атмосферы; $n(\lambda)$ — показатель преломления**.

Как было показано в работах ^(4, 5), прилегающие к поверхности Земли слои атмосферы, в которых наблюдаются наиболее интенсивные флуктуации показателя преломления, не влияют существенным образом на мерцание звезд (флуктуации интенсивности света), и основную роль в этом явлении играют более высокие слои атмосферы. По некоторым оценкам, основанным на измерениях зависимости величины мерцания от размеров диафрагмы телескопа ⁽⁴⁾ и на сопоставлении аэрологических наблюдений с наблюдениями мерцания звезд ⁽⁶⁾, можно ориентировочно оценить толщину слоя атмосферы, ответственного за мерцание звезд, в 10—15 км, причем основную роль играет верхняя часть этого слоя. Как следует из формулы (1), на высотах порядка 10 км расстояние между лучами $\rho(\Delta\lambda, \theta)$ уже мало меняется при изменениях z , и поэтому с достаточной точностью можно считать, что лучи идут параллельно друг другу на расстоянии $\rho(\Delta\lambda, \theta)$, определяемом формулой (1) при $z = 10$ км. Поэтому для расчета хроматического мерцания достаточно вычислить коэффициент корреляции между флуктуациями амплитуды для такого идеализированного случая, когда через атмосферу в одном направлении (без рефракции) распространяются две плоские монохроматические волны (с длинами волн λ_1 и λ_2), а точки наблюдения находятся на расстоянии $\rho(\Delta\lambda, \theta)$ друг от друга в плоскости, перпендикулярной лучам. Исходным является уравнение

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + 2ik \frac{\partial \Psi}{\partial x} + 2k^2 n_1(x, y, z) = 0, \quad (2)$$

описывающее возмущения амплитуды A и фазы S плоской монохроматической волны, распространяющейся вдоль оси x . Здесь $\text{Re } \Psi = \ln A - \ln \bar{A} \equiv \chi$,

* К проблеме мерцания звезд геометрическая оптика неприменима, так как не выполняется необходимое для этого условие $V\lambda L \ll l_0$, где λ — длина волны, L — толщина оптически активного слоя атмосферы и l_0 — внутренний масштаб турбулентности ⁽²⁻⁴⁾.

** При $z \gg H$ и $n(\lambda_1) - n(\lambda_2) = 5,9 \cdot 10^{-6}$ (крайние лучи в диапазоне видимого света) принимает следующие значения: 0 при $\theta \leq 10^\circ$; 0,2 см при $\theta = 20^\circ$; 0,8 см при $\theta = 30^\circ$; 2,1 см при $\theta = 40^\circ$; 4,9 см при $\theta = 50^\circ$; 11,6 см при $\theta = 60^\circ$; 31,2 см при $\theta = 70^\circ$; 128 см при $\theta = 80^\circ$ и 1283 см при $\theta = 88^\circ$ ⁽¹⁾.

$\text{Im } \Psi = S - \bar{S} = S'$, $k = 2\pi/\lambda$ и $n_1(x, y, z)$ — флуктуации показателя преломления. Уравнение (2) справедливо в случае, когда выполняются соотношения $\lambda \ll l_0$; $\lambda^3 L \ll l_0^4$; $|n_1| \ll 1$ и $\lambda |\nabla \Psi| \ll 2\pi$ (последнее условие эквивалентно требованию малости флуктуаций направления распространения волны) ^(2,4,7). В реальной атмосфере в диапазоне видимого света все эти условия хорошо выполняются*.

Уравнение (2) удобно решать при помощи спектральных разложений случайных полей $n_1(x, y, z)$ и $\Psi(x, y, z)$ ^(4, 5, 8). Подставляя двумерные (по y и z) спектральные разложения функций $n_1(x, y, z)$ и $\Psi(x, y, z)$ в уравнение (2), получим обыкновенное дифференциальное уравнение, из которого определяется двумерная спектральная амплитуда $d\psi(x_1, x_3, L)$ случайной функции $\Psi(x, y, z)$ в плоскости $x = L$ через двумерную спектральную амплитуду $d\nu(x_2, x_3, x)$ функции $n_1(x, y, z)$ (см. аналогичный вывод в ⁽⁴⁾). Переходя от спектральной плотности $d\psi(x_2, x_3, L)$ комплексной амплитуды $\Psi(x, y, z)$ к спектральной плотности $da(x_2, x_3, L)$ логарифма амплитуды волны $\ln A$ и подставляя $da(x_2, x_3, L)$ в спектральное разложение $\chi = \ln A - \overline{\ln A}$, получаем формулу

$$\chi(L, y, z) = \iint_{-\infty}^{\infty} e^{i(x_2 y + x_3 z)} \left\{ k_1 \int_0^L \left[\sin \frac{x^2(L-x)}{2k_1} d\nu(x_2, x_3, x) \right] dx \right\} dy dz, \quad (3)$$

где $x^2 = x_2^2 + x_3^2$. Умножая (3) на аналогичное уравнение, записанное для другой точки наблюдения и другой длины волны $\lambda_2 = 2\pi/k_2$, и осредняя, после некоторых преобразований, в процессе выполнения которых существенно используется условие $\lambda \ll l_0$, получим

$$\overline{\chi_1^*(M_1) \chi_2(M_2)} =$$

$$= \pi k_1 k_2 \int_0^{\infty} e^{i x \rho(\Delta \lambda, \theta)} x dx \iint \left[\cos \frac{x^2(L-\eta)}{2\tilde{k}} - \cos \frac{x^2(L-\eta)}{k} \right] F(x_2, x_3, \xi, \eta) d\xi d\eta, \quad (4)$$

где $\frac{1}{\tilde{k}} = \frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}$, $\frac{1}{k} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right)$ и $F(x_2, x_3, \xi, \eta)$ — двумерная спектральная функция флуктуаций показателя преломления.

Интеграл (4) может быть выражен через корреляционную функцию флуктуаций амплитуды монохроматической волны. Действительно, полагая $k_1 = k_2 = k$ и $\tilde{k}^{-1} = 0$, получим

$$\overline{\chi_1^*(M_1) \chi_1(M_2)} \equiv B_A(\rho, k) =$$

$$= \pi k^2 \int_0^{\infty} e^{i x \rho(\Delta \lambda, \theta)} x dx \iint \left[1 - \cos \frac{x^2(L-\eta)}{k} \right] F(x_2, x_3, \xi, \eta) d\xi d\eta, \quad (5)$$

где $B_A(\rho, k)$ — корреляционная функция флуктуаций логарифма амплитуды плоской монохроматической волны с $\lambda = 2\pi/k$. Легко видеть, что интеграл (4) может быть представлен в виде разности двух функций типа (5):

$$\overline{\chi_1^*(M_1) \chi_2(M_2)} = \frac{k_1 k_2}{k^2} B_A(\rho(\Delta \lambda, \theta), k) - \frac{k_1 k_2}{4 \tilde{k}^2} B_A(\rho(\Delta \lambda, \theta), 2\tilde{k}). \quad (6)$$

Здесь $B_A(\rho, 2\tilde{k})$ — корреляционная функция флуктуаций логарифма амплитуды некоторой фиктивной волны с длиной волны $2\pi/2\tilde{k} = |\lambda_1 - \lambda_2|/2$. Функция $B_A(\rho, k)$ для монохроматической волны была найдена в ^(4, 5, 8). В случае, когда $l_0 \ll \sqrt{\lambda L} \ll l_1$, где l_1 — внешний масштаб турбулентности (практически в задаче о мерцании звезд это условие всегда выполняется

* $\lambda \sim 5 \cdot 10^{-4}$ см, $l_0 \sim 1$ см, $L \sim 10^6$ см, $n_1 \sim 10^{-5}$, $\lambda |\nabla \Psi| \sim \varphi'$, где φ' — флуктуация направления распространения волны («угол дрожания»), имеющие порядок $\varphi' \sim 10^{-6}$.

как как $l_0 \sim 1$ см, $\sqrt{\lambda L} \sim 10$ см, $l_1 \sim 100$ м) имеет место формула

$$B_A(\rho, k) = 0,56 k^{7/6} (\sec \theta)^{1/6} b_A \left(\frac{\rho}{\sqrt{\lambda L_0 \sec \theta}} \right) \int_0^\infty C_n^2(z) z^{5/6} dz, \quad (7)$$

где $C_n^2(z)$ — структурная постоянная флуктуаций n_1 ($(n_1 - \bar{n}_1)^2 = C_n^2 r^{2/3}$); b_A — коэффициент корреляции флуктуаций логарифма амплитуды; L_0 — толщина (по вертикали) оптического и активного слоя атмосферы. Из формулы (7) следует, что корреляционная функция флуктуаций амплитуды волны зависит от отношения $\rho / \sqrt{\lambda L_0 \sec \theta}$ и что радиус корреляции флуктуаций амплитуды имеет порядок $\sqrt{\lambda L_0 \sec \theta}$ (последний вывод подтвержден непосредственными экспериментами в приземном слое атмосферы (^{4,9})).

Найдем коэффициент корреляции $R(\Delta\lambda, \theta)$ между флуктуациями логарифма амплитуды для волн с длинами λ_1 и λ_2 . Воспользовавшись формулами (6) и (7), получим

$$R(\Delta\lambda, \theta) = (1 - \varepsilon^2)^{-5/12} \left[b_A \left(\frac{\rho(\Delta\lambda, \theta)}{\sqrt{\lambda L_0 \sec \theta}} \right) - \varepsilon^{5/6} b_A \left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{\rho(\Delta\lambda, \theta)}{\sqrt{\lambda L_0 \sec \theta}} \right) \right], \quad (8)$$

где введено обозначение $\varepsilon = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 + \lambda_1}$.

На рис. 1 приведены значения $R(\Delta\lambda, \theta)$ для различных θ , построенные по формуле (8). В качестве b_A взята функция, рассчитанная в (⁴) для случая, когда флуктуации показателя преломления подчиняются закону двух третей. Для $\sqrt{\lambda L_0}$ принято значение 10 см, $\rho(\Delta\lambda, \theta)$ подсчитывалось по формуле (1) при $z = 10$ км. На этом же графике помещены экспериментальные точки, полученные в Пулковской обсерватории при $\theta = 76^\circ$ (а), $\theta = 65^\circ$ (б), $\theta = 50^\circ$ (в) и $\theta = 40^\circ$ (г). Экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с теоретическими кривыми.

Хроматическим мерцанием объясняется также известный факт, что величина мерцания, наблюдаемого в интегральном свете при помощи достаточно малого по диаметру телескопа (диаметром до 6—7 см), уменьшается с ростом зенитного расстояния при $\theta > 60^\circ$.

Пусть $I(\lambda)$ — спектральная плотность интенсивности света. Тогда интегральный световой поток J равен $J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda$, а средний квадрат флуктуаций

J выражается формулой $\overline{J'^2} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \overline{I'(\lambda) I'(\lambda')} d\lambda d\lambda'$, т. е. зависит от

корреляционной функции флуктуаций спектральной интенсивности света.

* Интересно отметить, что даже при $\theta = 0$ $R(\Delta\lambda, 0) \neq 1$. Этот факт является следствием волновой природы мерцания и объясняется тем, что «области влияния», окружающие луч и имеющие диаметр порядка $\sqrt{\lambda L_0}$, различны при разных λ .

Если флуктуации показателя преломления описываются структурной функцией $(n_1 - \bar{n}_1)^2 = C_n^2 r^{2/3}$, то для коэффициента корреляции R при $\theta = 0$ получим $R(\Delta\lambda, 0) = (\lambda_1 / \lambda_2)^{(2/3 + 1)/4}$. Таким образом, измерения хроматического мерцания в зените могут дать сведения о структуре турбулентности на высотах порядка нескольких километров.

вого потока в разных участках спектра. Для малых флуктуаций (что практически выполняется в большинстве случаев) $I'(\lambda)I'(\lambda')$ пропорционально $R(\Delta\lambda, \theta)$. Пользуясь формулой (8), можно рассчитать функцию $F(\theta)$, равную отношению среднего квадрата флуктуаций интегрального светового потока в диапазоне (λ_1, λ_2) к среднему квадрату флуктуаций монохроматического света с длиной волны $\lambda_0 = 1/2(\lambda_1 + \lambda_2)$. Средний квадрат флуктуаций интегрального светового потока выражается формулой

$$\sigma = \overline{J'^2} / \overline{J}^2 = 19 \lambda_0^{-1/2} (\sec \theta)^{11/6} G(D / \sqrt{\lambda_0 L_0 \sec \theta}) F(\theta) \int_0^\infty C_n^2(z) z^{11/6} dz. \quad (9)$$

Здесь $G(D / \sqrt{\lambda_0 L_0 \sec \theta})$ — функция, характеризующая уменьшение флуктуаций за счет осредняющего действия объектива телескопа с диаметром

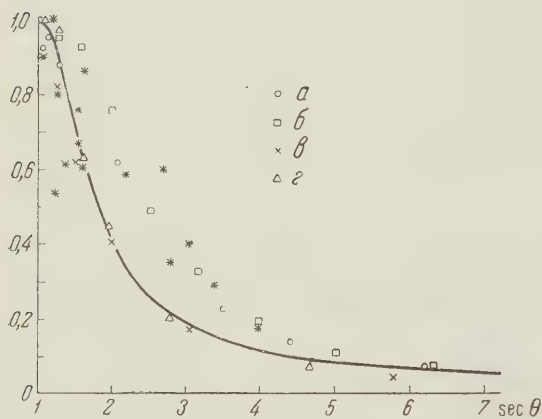


Рис. 2

D (эта функция рассчитана в (4)). $F(\theta)$ можно определить из экспериментальных данных двумя независимыми путями. С одной стороны, зная функцию $G(D / \sqrt{\lambda_0 L_0 \sec \theta})$, ее можно построить на основе экспериментальной зависимости $\sigma_J^2 = f(\sec \theta)$, сравнивая ее с формулой (9). С другой стороны, эту функцию можно найти как отношение мерцания в интегральном свете к мерцанию в монохроматическом свете.

На рис. 2 сплошной линией изображена функция $F(\theta)$, полученная на основа-

нии (8) путем теоретических расчетов для $\lambda_1 = 0,3 \mu$, $\lambda_2 = 0,6 \mu$. На этом же графике приведены экспериментальные точки. Звездочки — полученные в Пулковской обсерватории (Л. Н. Жуковой) значения отношения мерцания в интегральном свете к мерцанию в узком участке спектра (шириной 90 \AA). Остальные точки — результаты обработки полученных различными авторами образцов зависимости мерцания в интегральном свете от зенитного расстояния при помощи формулы (9) ($a — D = 15''$ (11), $b — D = 10''$ (10), $c — D = 3''$ (6), $d — D = 12''$ (6)). Входящая в $G(D / \sqrt{\lambda_0 L_0 \sec \theta})$ величина $\sqrt{\lambda_0 L_0}$ была принята равной 10 см. Все величины нормированы на 1 при $\theta = 0$. Хорошее согласие полученных независимыми способами экспериментальных данных между собой и с теоретической кривой свидетельствует, что эффект уменьшения мерцания в интегральном свете при увеличении зенитного расстояния может быть объяснен хроматическим мерцанием.

Институт физики атмосферы
Академии наук СССР

Поступило
3 X 1958

Главная астрономическая обсерватория
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. M. Perntner, F. M. Exner, Meteorologische Optik. Wien — Leipzig, 1910, S. 173.
- ² А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., 2, 155 (1953).
- ³ В. И. Татарский, ЖЭТФ, 25, в. 1 (7), 84 (1953).
- ⁴ В. И. Татарский. Теория флуктуационных явлений при распространении волн в турбулентной атмосфере, Изд. АН СССР, 1959.
- ⁵ В. И. Татарский, ДАН, 120, № 2, 289 (1958).
- ⁶ W. M. Protheroe, Contrib. from the Perkins Observ., ser. II, № 4 (1955).
- ⁷ С. М. Рытов, Изв. АН СССР, сер. физ., № 2 (1937).
- ⁸ В. И. Татарский, ДАН, 107, № 2, 245 (1956).
- ⁹ А. С. Гурвич, В. И. Татарский, Л. Р. Цванг, ДАН, 123, № 4 (1958).
- ¹⁰ Л. Н. Жукова, Изв. Главн. астр. обсерв. АН СССР, № 162 (1958).
- ¹¹ H. E. Butler, Proc. Roy. Irish Acad., 54A, 321 (1952).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. БУРОВ и В. А. КРАСИЛЬНИКОВ

**О ПОГЛОЩЕНИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН
БОЛЬШОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ В ВОДЕ**

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 29 IX 1958)

1. В работах ^(1, 2) было экспериментально обнаружено искажение формы ультразвуковых волн в маловязких жидкостях при сравнительно небольшой интенсивности (несколько ватт на кв. сантиметр), а также установлено, что это искажение имеет существенное значение в увеличении коэффициента поглощения волн конечной амплитуды. В работе ⁽³⁾ было показано, что до того, как начинает играть роль ультразвуковая кавитация, увеличение коэффициента поглощения практически полностью определяется влиянием искажения формы волны, и была сделана попытка объяснения с этой точки зрения неэкспоненциального характера поглощения. Наконец, в работе ⁽⁴⁾ было показано, что на частоте 1 Мгц и интенсивности 40 вт/см² синусоидальная вначале (у излучателя) ультразвуковая волна на расстоянии ~ 10 см от излучателя принимает пилообразную форму, что позволяет рассматривать ее как слабую периодическую ударную волну.

Представляет интерес изучить поведение коэффициента поглощения при больших интенсивностях ультразвука, когда волна имеет такую пилообразную форму, в зависимости от частоты интенсивности, а также расстояния от излучателя. С этой целью были проведены измерения поглощения ультразвуковых волн в дистиллированной воде при комнатной температуре на частотах 1; 1,5 и 2 Мгц при интенсивностях от 50 до 100 ÷ 250 вт/см². Измерения проводились на установке, кратко описанной в ⁽⁴⁾, калориметрическим методом с использованием сосуда Дьюара. Точность измерений интенсивности при интенсивностях от 150 до 250 вт/см² составляет около 10% и при интенсивностях 50—150 вт/см² 15%*.

2. Зависимость интенсивности W ультразвука от расстояния до выходного отверстия излучателя при различных интенсивностях и частотах представлена на рис. 1.

На рис. 2 приведен ряд кривых зависимости коэффициента поглощения по энергии $\alpha = -\frac{\partial W / \partial x}{W}$ от расстояния от кварцевой пластинки, полученных графическим дифференцированием кривых рис. 1**. Вид кривых на рис. 2 указывает на неэкспоненциальный характер поглощения и на сложную зависимость α от расстояния от излучателя, от частоты ультразвука и от начальной интенсивности W_0 . Как видно из рис. 2, α на некотором расстоянии x достигает максимума. Заметим, что если бы ультразвук исследуемой интенсивности поглощался с тем же α , что и малоамплитудный, то кривые спадения W с расстоянием на рис. 1 представляли

* Время излучения кварцевой пластинки (время экспозиции) при измерениях коэффициента поглощения не превышало 2 сек. Отметим, что нами в ⁽⁴⁾ было описано явление сглаживания фазы отрицательного деления в волне (акустическое детектирование), что должно сказываться на значении коэффициента поглощения. Однако это явление требует для своего развития значительно большего времени, чем указанное время экспозиции.

** Точность проведенного дифференцирования невелика и дает ошибку около 20%.

бы собой практически прямые линии, параллельные оси x , так как никакого заметного спада W на расстоянии 20 см не произошло бы. (Расстояние, на котором пучок от излучающей пластинки диаметром ~ 30 мм начинает расходиться, для частоты 1 Мгц составляет примерно 40 см.) В нашем случае α на два порядка превышает малоамплитудный коэффициент поглощения.

3. Такое поведение α может быть хорошо объяснено предположением о связи поглощения ультразвука с искажением формы ультразвуковой волны. На протяжении первых сантиметров от излучателя волна постепенно накапливает искажение, превращаясь из синусоидальной в пилообразную.

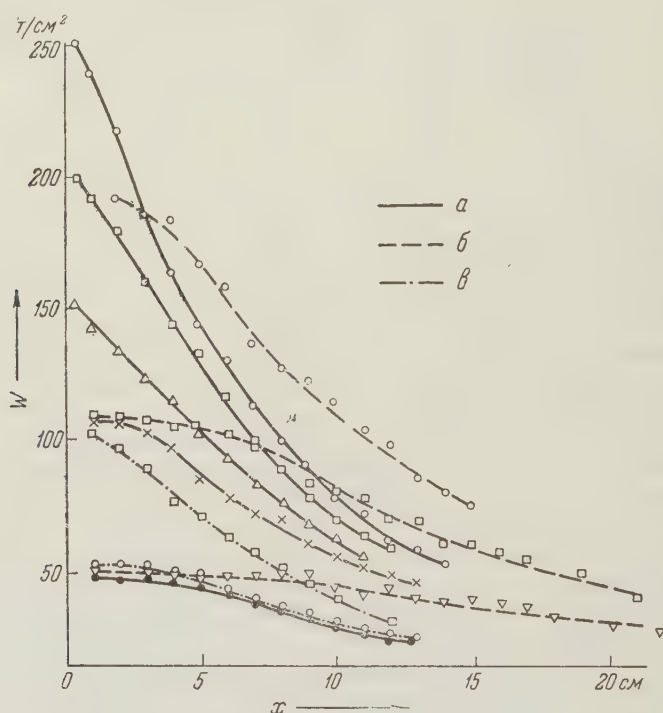


Рис. 1. a — 1 Мгц, b — 1,5 Мгц, c — 2 Мгц

При больших W_0 это максимальное искажение наступает на меньших расстояниях, при этом α также достигает максимума. По мере обогащения волны гармониками α растет, так как поглощение пропорционально ω^2 . Следует учесть, что самая близкая к излучателю точка, достижимая для измерения при помощи сосуда Дьюара, находилась на расстоянии 22 мм от кварцевой пластинки, и при больших W_0 волна приходила в эту точку уже существенно искаженной; поэтому более пологая часть кривой спада α при больших W_0 почти нет, как это видно из рис. 1. Соответственно на рис. 2 мы имеем уже при малых x большие значения α .

Для плоской волны конечной амплитуды, распространяющейся без поглощения, расстояние до разрыва, согласно теории Римана, будет

$$x_{\text{разр}} = 2 \frac{c_0^2}{v_0} \frac{1}{\omega (\gamma + 1)}, \quad (1)$$

где c_0 — скорость звука малой амплитуды; v_0 — акустическая скорость; величину γ для воды следует при этом брать равной 7 (см. по этому поводу (2)). Заметим, что согласно этой формуле $x_{\text{разр}}$ тем меньше, чем больше ω , т. е. чем больше интенсивность волны (см. выше).

В наших экспериментах безразмерные числа $p/b\omega$ (где b — вязкость (сдвиговая и объемная) и p — акустическое давление), являющиеся критерием наступления разрыва (см. ^(3, 5)), были $\geq 10^2$ и достаточны для накопления разрыва. Поэтому значения $x_{\text{разр}}$ из формулы (1) можно сравнить с экспериментально измеряемыми значениями этого расстояния. При таком сравнении оказывается, что теоретические значения для $x_{\text{разр}}$ достаточно удовлетворительно согласуются с экспериментально наблюдаемыми. Так, из нашей работы ⁽⁴⁾ следует, что при $W_0 = 40$ вт/см² и частоте 1 Мгц область более или менее стабильных значений гармоник начинается на расстоянии примерно в 12—17 см и продолжается до 30—35 см от излучателя. Наступление «стабильной» формы волны означает для больших чисел $p/b\omega$ наступление «разрыва», трактуемого как достижение максимального искажения волны, распространяющейся в вязкой жидкости. В рассматриваемом случае формула (1) дает $x \cong 15$ см.

Кроме того, из зависимости α от x замечаем, что максимум α достигается при x , совпадающих с максимумом искажения формы волны, т. е. со значениями $x_{\text{разр}}$. Так например, для частоты 1 Мгц и $W_0 = 100$ вт/см², а также для частоты 1,5 Мгц и $W_0 = 50$ вт/см² $x_{\text{разр}} \cong 9$ см. Из рис. 2 следует, что для последнего случая именно при этом значении наблюдается максимум поглощения; для первого случая максимальное значение α наблюдается при 12 см.

4. Существование известной области, где форма относительно стабильна и близка к пилообразной, позволяет провести интересное сравнение экспериментальных данных с приближенной теорией распространения пилообразной формы волны. Поглощение волны такой формы рассмотрено в ⁽⁶⁻⁸⁾. Коэффициент поглощения по давлению для пилообразной волны будет

$$-\frac{\partial p / \partial x}{p} = \frac{(\gamma + 1) \chi_{\text{ад}} p}{\lambda}, \quad (2)$$

где $\chi_{\text{ад}}$ — адиабатическая сжимаемость воды и λ — длина волны. Следует при этом отметить, что формула (2) выводится из чисто кинематических представлений о распространении волны конечной амплитуды пилообразной формы и учета того обстоятельства, что опрокидывания волны быть не может.

Из (2) легко получается закон спадания интенсивности с расстоянием:

$$W = \frac{W_0}{\left[1 + \frac{p_0 \chi_{\text{ад}}}{\lambda} (\gamma + 1) x\right]^2}, \quad (3)$$

где p_0 — начальная амплитуда давления при $x = 0$.

Из (3) следует, что при больших x W не зависит от W_0 . Этот факт обнаруживается экспериментально. Действительно, из рис. 1 видно, что, например, для семейства кривых частоты 1,5 Мгц начальные максимальные

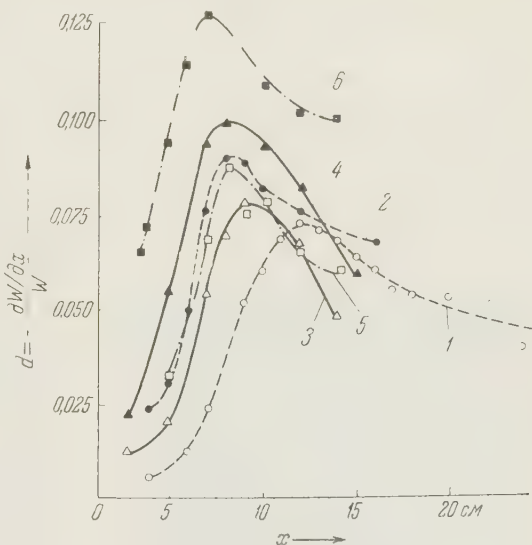


Рис. 2. 1 — 1 Мгц, $W_0 = 100$ вт/см²; 2 — 1 Мгц, $W_0 = 200$ вт/см²; 3 — 1,5 Мгц, $W_0 = 50$ вт/см²; 4 — 1,5 Мгц, $W_0 = 100$ вт/см²; 5 — 2 Мгц, $W_0 = 50$ вт/см²; 6 — 2 Мгц, $W_0 = 100$ вт/см²

и минимальные интенсивности различаются в 5 раз, тогда как на расстоянии 12 см эти интенсивности различаются всего лишь в 2 раза.

Представляет интерес сравнить результаты, получающиеся из формул (2) и (3), с экспериментальными данными. Заметим, что такое сравнение мы можем начать лишь с расстояний, больших чем $x_{\text{разр}}$, так как только после накопления «разрыва» волна имеет форму, близкую к пилообразной. Учитывая это обстоятельство, можно, например, провести такое сравнение для частот 1 и 1,5 Мгц. При интенсивности 165 Вт/см² на расстоянии от излучателя $x \cong 5$ см как для частоты 1 Мгц, так и для частоты 1,5 Мгц уже имеет место накопление разрыва, поэтому, начиная с указанной интенсив-

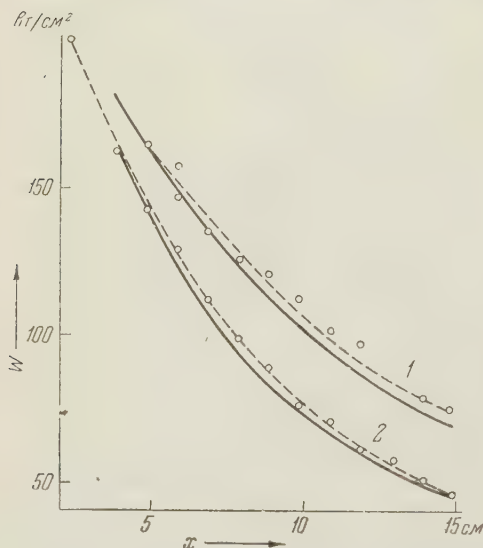


Рис. 3. Сплошные кривые — теоретические, пунктирные — экспериментальные.
1 — $f = 1$ Мгц, 2 — $f = 1,5$ Мгц

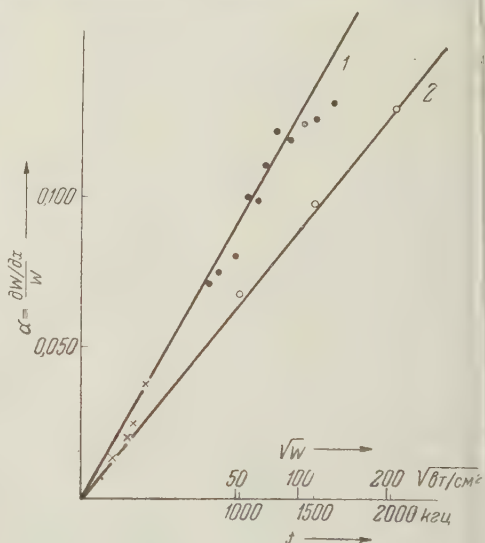


Рис. 4. 1 — зависимость α от \sqrt{W} ; 2 — зависимость от f

ности, можно начинать такое сравнение. Результат такого сравнения приведен на рис. 3, из которого следует, что имеется хорошее совпадение теоретических данных с экспериментальными.

Из (2) видно, что коэффициент поглощения волны пилообразной формы пропорционален частоте и амплитуде давления.

На рис. 4, 1 приведена зависимость α от \sqrt{W} (т. е. от величины, пропорциональной p) для частоты 1,5 Мгц; точки — результаты графического дифференцирования кривых рис. 1, крестики — значения коэффициента поглощения, полученные в работе (1), прямая 1 соответствует теоретической зависимости. Пропорциональность α частоте (при $W = \text{const} = 70 \text{ Вт/см}^2$) показана также на рис. 4, 2; кружочками отмечены значения, полученные из кривых рис. 1, прямая проведена согласно формуле (2).

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. К. Зарембо, В. А. Красильников, В. В. Шкловская-Корди, ДАН, 109, 485 (1956).
- ² Л. К. Зарембо, В. А. Красильников, В. В. Шкловская-Корди, ДАН, 109, 731 (1956).
- ³ Л. К. Зарембо, О поглощении ультразвуковых волн конечной амплитуды в жидкостях, Диссертация, М., 1958.
- ⁴ В. А. Буров, В. А. Красильников, ДАН, 118, № 5 (1958).
- ⁵ З. А. Гольдберг, Акуст. журн., 3, в. 4 (1957).
- ⁶ Л. Д. Ландау, Е. Л. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1954, стр. 463.
- ⁷ I. Rudnick, R. Leonard, J. Acoust. Soc. Am., 24, 456 (1952).
- ⁸ I. S. Mendousse, J. Acoust. Soc. Am., 25, 1 (1953).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

И. Е. ЛЕСКЕВИЧ

КРИСТАЛЛЫ КВАРЦА В УГЛЯХ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 26 IX 1958)

При изучении минеральных примесей в углях среди минералов аутигенного происхождения встречаются мелкие правильные кристаллы кварца. Такие кристаллы встречены в третичных углях Днепровского бурогоугольного бассейна и в каменноугольных отложениях нижнего карбона Донбасса*.

Содержание кристаллов кварца в бурых углях достигает 30% и более от навески угля. Уголь, содержащий этот кварц, располагается в верхней части угольного пласта, имеющего 11-метровую мощность, и залегает на глубине 42 м от поверхности. Большое количество кристаллов кварца придает углю своеобразный вид мерцающего блеска. Под прослоем угля, содержащего кристаллы кварца, залегает метровый прослой песчаника, сложенного в основном теми же кристаллами кварца со следами коррозии. Цементом песчаника является халцедон, обильно насыщенный органическими примесями, придающими песчанику темно-коричневую окраску. Крепость песчаника достигает X категории. Из простых форм у кристаллов хорошо выражены призма гексагональная (m), различно развитие грани обоих ромбоэдров — основного (R) и второго (r), откуда можно заключить, что он имеет элементы симметрии $L^3 3 L^2$ и относится к тригональной сингонии. Все кристаллы водяно-прозрачные, только изредка встречаются включения органического вещества в виде мелких коричневых вкраплений. Кристаллы имеют размер 0,2 мм и меньше и вытянуты по L^3 примерно в два раза сильнее, чем по L^2 . Штриховка на гранях отсутствует. Признаки окатанности не установлены.

На некоторых кристаллах наблюдается нарастание новых, более мелких, в виде ромбоэдров, посаженных на грани призмы (рис. 1). Это, видимо, результат второй генерации.

Спектральным анализом установлено, что в кварце присутствуют примеси Ti, Cd, Zr, Al, Ca и Fe. Термический анализ кристаллов (см. рис. 2) показывает, что типичный для кварца эндотермический эффект, отвечающий переходу α -кварца в β -модификацию при температуре 573° , четко выражен. Экзотермические эффекты при температурах 335 и 450° объясняются, видимо, наличием примесей.



Рис. 1. Кристаллы кварца в буром угле

* Кристаллы кварца найдены в бурых углях в кернах опробовательских скважин № 17159 Ново-Александровского и № 17531 Верхне-Днепровского месторождений; в каменноугольных отложениях нижнего карбона — в шурфе № 151 в окрестностях с. Каракуба.

В нижнекарбонových отложениях кристаллы кварца встречены в углестых породах. Отличительной их особенностью является своеобразная, не часто встречающаяся сигарообразная форма (рис. 3). Они вытянуты по длинной оси в 6—12 раз сильнее, чем по короткой. Поперечное сечение кристаллов имеет форму правильных шестиугольников. Редко встречаются



Рис. 2. Термограмма кристаллов кварца из бурого угля

кристаллы, представленные шестигранной призмой, у которой оба ромбоэдра равно развиты. Все кристаллы имеют в центральной части темноватые участки, представляющие правильные многогранники и насыщенные органическим веществом. Это — образования первой стадии роста кристалла, вокруг которой во вторую стадию роста продолжалось нарастание кристалла из более чистых растворов. Второй период генерации был более продолжительным, поскольку мутная часть центра кристалла составляет примерно четвертую часть всей его длины. Неокрашенная часть кристалла водяно-прозрачная с редкими пылевидными включениями органических частиц. На редких кристаллах наблюдаются двойники.

В литературе условиям образования кварца уделяется большое внимание. Однако главное внимание уделяется происхождению кварца при эндогенных процессах, связанных с интрузиями и эффузиями кислых магм, образованием пегматитов, гидротермальными процессами всех стадий. Все эти процессы протекают при повышенных температурах и большом давлении. Тем не менее скорости кристаллизации горного хрусталя в природе и факторы, оказывающие влияние на процесс кристаллизации, еще очень мало изучены⁽²⁾.

Наличие кварца в каменных углях до сих пор объясняли гидротермальными процессами, причем сингенетическое образование его исключалось.

Описанные выше кристаллы кварца образовались при экзогенных процессах, в термодинамических условиях, существующих на поверхности земли. Необходимым условием зарождения и роста кристаллов является наличие пересыщенного раствора. Значительное влияние на концентрацию раствора и, следовательно, на зарождение и рост кристаллов оказывают температура и давление. При искусственном выращивании кристаллов кварца давление оказывается фактором, определяющим скорость роста. Считают, что форма кристаллов зависит от температуры их образования. Так, «кумберланский тип» кристаллизуется при температуре 180°⁽³⁾, кристаллы с гранями $m > R > r > s$ образуются при температуре около 250°⁽⁴⁾. Описанные выше кристаллы образовались в процессе накопления угольного вещества или его раннего диагенеза, в среде, благоприятной для существования сапрофитовых микроорганизмов, при температурах 0—70°⁽⁴⁾.

Из всего изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Кристаллы кварца в углях являются сингенетическими образованиями.
2. Органическая среда благоприятна для зарождения и роста водяно-прозрачных кристаллов кварца, если обеспечено поступление раствора.

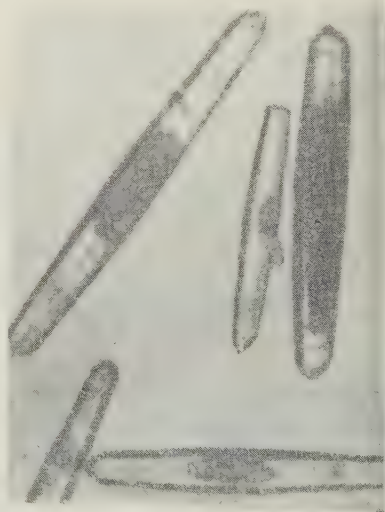


Рис. 3. Кристаллы кварца из нижнекарбонových отложений

3. Органическая среда создавала благоприятные условия для концентрации растворов кремнекислоты и для их перенасыщения, о чем свидетельствует большое количество центров кристаллизации в угольном пролоде.

4. Температурный режим и давление могли регулироваться биохимическими процессами и соответствовать условиям, существовавшим на поверхности Земли.

Днепропетровский горный институт
им. Артема

Поступило
5 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Шубников, Как растут кристаллы, Изд. АН СССР, 1935. ² А. В. Шубников, Кварц и его применение, Изд. АН СССР, 1940. ³ С. С. Смирнов, В. И. Михеев, И. И. Шафранский, Зап. Всеросс. минерал. общ., в. 4 (1947). ⁴ В. О. Таусон, Наследство микробов, Изд. АН СССР, 1947. ⁵ А. В. Шубников, Образование кристаллов, Изд. АН СССР, 1947. ⁶ Е. И. Парфенова, ДАН, 58, № 8 (1947). ⁷ Г. Г. Леммлейн, Секториальное строение кристаллов, Изд. АН СССР, 1948. ⁸ И. Е. Лескевич, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 6 (1952). ⁹ А. И. Захарченко, Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил, Л., 1955. ¹⁰ В. П. Бутузов, Н. Ю. Икоркина, Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР в. 1 (1955). ¹¹ Н. Н. Шефталъ, Вопросы геохимии и минералогии, Изд. АН СССР, 1956. ¹² А. В. Шубников, Кристаллы в науке и технике, Изд. АН СССР, 1956.

В. И. МОКЕЕВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СКЛОДОВСКИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 IX 1958)

В работе (1), а также во всех русских справочниках по урановым минералам склодовскиту $MgO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6-7H_2O$ приписывается ромбическая симметрия, $a=6,67 \text{ \AA}$, $b=15,50 \text{ \AA}$, $c=7,12 \text{ \AA}$. Однако в статье (2) для склодовскита указывается моноклинная элементарная ячейка, боковая центрированная (C), $a=17,28 \text{ \AA}$, $b=7,03 \text{ \AA}$, $c=6,56 \text{ \AA}$, $\beta=105^\circ 53'$ или же в объемноцентрированной (I) установке $a=16,71 \text{ \AA}$, $\beta=96^\circ 16'$. Пространственная группа $C2/m$ и, соответственно, $I2/m$.

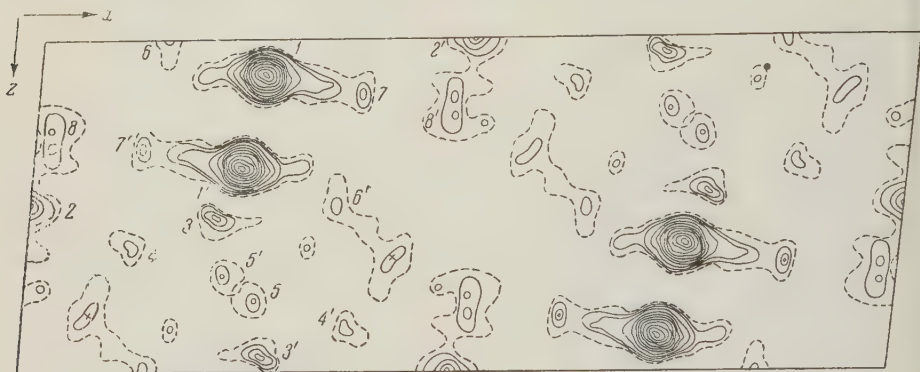


Рис. 1. Проекция электронной плотности склодовскита на плоскость xz . Изолинии слабых пиков проведены через 10 единиц, изолинии урана 1 — вначале через 10, затем через 50 единиц

Объектом нашего исследования были кристаллы склодовскита, полученные из Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. Все рентгенограммы снимались с одного кристалла с размерами $0,05 \times 0,07 \times 0,4 \text{ мм}$.

По рентгенограммам Лауэ, качания и вращения установлено, что кристалл моноклинный; параметры объемноцентрированной элементарной ячейки $a=16,74 \text{ \AA}$, $b=7,01 \text{ \AA}$, $c=6,59 \text{ \AA}$, $\beta=96^\circ$ хорошо согласуются с данными (2). Ячейка содержит две формульные единицы указанного состава.

На Си-излучении были сняты развертки нулевой, первой, второй и третьей слоевых линий вращения вокруг оси b и нулевых слоевых линий вращения вокруг осей a и c . В работе использовались в основном развертки слоевых линий вращения вокруг оси b , вдоль которой кристалл вытянут, так как на снимках по осям a и c должно сильно сказываться поглощение.

Отсутствие рефлексов с $h+k+l=2n \pm 1$ подтвердило объемноцентрированность ячейки. Других систематических погасаний не было, следовательно, пространственная группа кристалла — одна из трех: $C_{2h}^3 = I2/m$, $C_2^3 = I2$, $C_s^3 = Im$. В начальной стадии работы пространств

ная группа однозначно определена не была, и только в процессе определения структуры была принята группа $C_{2h}^3 = 12/m$.

Из проекций функции Патерсона параллельно трем координатным осям сразу выявились положения атомов U: $x = 0,259$, $y = 0$, $z = 0,115$. По координатам атомов U вычислены знаки F_{hkl} и построена проекция электронной плотности (xz) (рис. 1). Атомам U соответствуют пики 1. Так как атомы Mg должны находиться в двукратном положении, то в проекции (xz) им, очевидно, соответствуют пики 2 на серединах осей a и c , и тогда следующий, примерно такой же по высоте, максимум 3 должен соответствовать атому кремния в четырехкратном положении. Обобщенные

проекции $\int_0^1 \rho \cos 2\pi Ky dy = \sum_h \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi(hx + lz)$ при $K = 1$ и 3 пока-

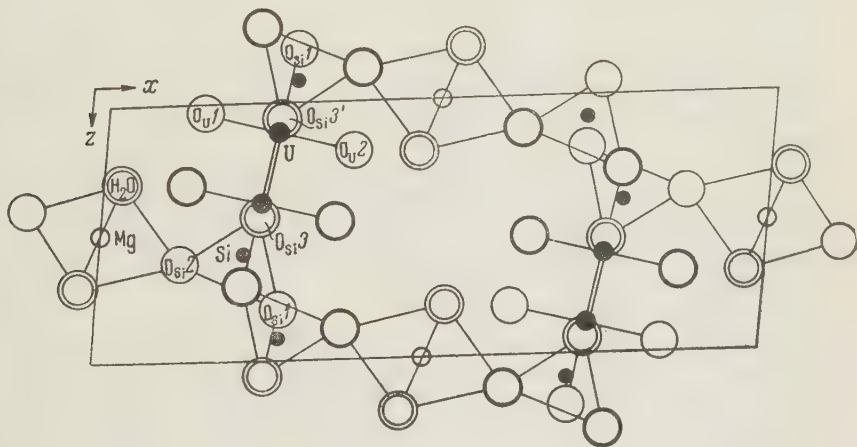


Рис. 2. Проекция структуры склодовскита на плоскость xz . Жирными линиями выделены атомы на высоте $y = 1/2$. Большие двойные окружности — пары атомов O и H_2O , связанные¹ зеркальной¹ плоскостью

зали, что пики 1—7 все лежат на одной высоте $y = 0$ (соответственно пики 1'—7' на высоте $y = 1/2$). Это позволило заключить, что пики 4 и 5, отстоящие примерно на $1,7 \text{ \AA}$ от пика 3, соответствуют атомам O, связанным с атомом Si 3. Положения двух других кислородных атомов из группы SiO_4 , по-видимому, перекрываются пиками атомов U, и их координаты были приняты из геометрических соображений. Тетраэдры SiO_4 оказываются не связанными друг с другом, т. е. структура ортосиликатная.

Пик 6, в проекции (xz) лежащий на оси x , в обобщенных проекциях отстает от оси, так что оказывается примерно на одной прямой с пиками 1 и 7. Расстояния 1—6 и 1—7 оба порядка $1,9 \text{ \AA}$, и естественно предположить пики 6 и 7 соответствующими кислородным атомам группы уранила UO_2 . Другие пять атомов возле атома U (рис. 2), а именно по два атома O_{Si3} и $O_{Si3'}$, связанных зеркальной плоскостью, и O_{Si1} , лежат почти в одной плоскости, перпендикулярной к оси уранил-группы.

Кислородный атом 4 является общим для атомов Mg и Si. Пики 8, расположенные вблизи Mg, мы отождествили с парами молекул H_2O , связанных зеркальной плоскостью, и тогда Mg оказывается в октаэдрическом окружении из двух атомов O и четырех молекул H_2O (3).

Кроме указанных пиков, в проекции (xz) и в обобщенной проекции

$\rho \cos 2\pi \cdot 1y dy = \sum_h \sum_l F_{h1l} \cos 2\pi(hx + lz)$ присутствует пик, отмеченный

на рис. 1 крестиком, на высоте $y = 0$. Можно предположить, что четыре таких положения в ячейке заняты молекулами H_2O цеолитного типа.

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры складовскита
(в сотых долях осей a, b, c)

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
U	25,9	0	11,5	$O_{Si} 3$	24,0	18,7	44,2
Mg	0	0	50	$O_U 1$	14,3	0	3,8
Si	21,9	0	58,8	$O_U 2$	37,3	0	18,9
$O_{Si} 1$	27,3	0	80	H_2O	2,7	20,8	30,4
$O_{Si} 2$	12,5	0	62,5				

В табл. 1 приведены координаты базисных атомов структуры складовскита. Коэффициент расходимости, который вычислялся по этим координатам для рефлексов $h0l$, полученных на Cu -излучении ($\sin \theta/\lambda \leq 0,6$), равен 0,22.

Расстояния $Si-O$ в Si -тетраэдрах равны 1,62—1,68 Å, при ребрах тетраэдра $O-O$ 2,71—2,73 Å. В Mg -октаэдре два расстояния $Mg-O$ составляют 2,15 Å; $Mg-H_2O$ 2,04 Å; H_2O-O от 2,92 до 3,02 Å. Атомы O в группе уранила отстоят от атома U на 1,92 и 1,93 Å; атом O_{Si3} на 2,54 Å; O_{Si1} на 2,15 Å и $O_{Si3'}$ на 2,22 Å; расстояния $O-O$ вокруг U — в пределах 2,7—3,2 Å.

Структуру складовскита можно рассматривать составленной из слоев $[(UO_2)_2(SiO_4)_2]^{-4}$, аналогичных слоям в структуре уранофана ⁽⁴⁾, но параллельно сдвинутых относительно друг друга на половину периода вдоль оси c . Слои связаны между собой атомами Mg . Если заряд слоя компенсируется валентностью Mg , то один из атомов O слоя должен быть гидроксидом (OH). По-видимому, это будет один из кислородных атомов уранил-группы— $O_U 1$ (по соседству с которым нет частицы H_2O), хотя не исключена возможность иного замещения; так, американские авторы ⁽⁴⁾ предложили оставить группу уранила UO_2 и добавочные H ввести в часть H_2O сделав соответственные частицы гидроксониями.

Формула складовскита, согласно предложенной нами структуре $MgU_2O_2(OH)_2[SiO_4]_2 \cdot 4H_2O$.

Выражаю глубокую благодарность акад. Н. В. Белову за ценные советы и внимание к работе.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
28 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Billiet, Naturw. Tijdschr., 18, 284 (1936). ² D. H. Gorman, Canad. Miner., 6, 52 (1957). ³ И. М. Руманова, ДАН, 118, № 1, 84 (1958). ⁴ D. K. Smith, jr., I. W. Gruner, W. N. Lipscomb, Am. Miner., 42, 9, 59 (1957).

М. А. ДМИТРИЕВ, Г. А. СОКОЛЬСКИЙ и академик И. Л. КНУНЯНЦ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СЕРНОГО АНГИДРИДА К ФТОРОЛЕФИНАМ

Вопреки сложившимся представлениям о трудности присоединения сильных электрофильных реагентов к полифторированным олефинам оказалось, что серный ангидрид сравнительно легко присоединяется к тетрафторэтилену, трифторхлорэтилену, трифторэтилену и гексафторпропилену. В зависимости от модификации используемого серного ангидрида первоначально образующимися продуктами реакции являются β -сультоны (в случае α -модификации) или β -пиросультоны (в случае димера серного ангидрида). Порядок присоединения серного ангидрида к несимметричным фторолефинам доказывался ацидометрическим титрованием аддуктов с параллельным определением гидролизуемого галоида. Выделенные циклические продукты присоединения, некоторые их физические свойства приведены в табл. 1.

Таблица 1

№№ п.п.	Формула	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	
					найд.	выч.
1	$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2 \\ \quad \text{O} \quad \end{array}$	33	1,6219	1,3050	21,07	20,80
2	$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2 \\ \quad \text{O} \quad \end{array}$	105—106	1,7407	1,3470	31,38	31,29
3	$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CFCI}-\text{SO}_2 \\ \quad \text{O} \quad \end{array}$	77—78	1,7269	1,3670	25,56	25,63
4	$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CFH}-\text{SO}_2 \\ \quad \text{O} \quad \end{array}$	104—105	1,7082	1,3530	20,58	20,72
5	$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{SO}_2 \\ \quad \text{O} \quad \end{array}$	42—43	1,6670	1,3000	26,42	26,05

Аддукты реакции серного ангидрида и фторолефинов являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями и энергично взаимодействуют с представителями различных классов органических и минеральных веществ. В огромном большинстве случаев при этих реакциях образуются производные фторсодержащих α -сульфогторидкарбоновых кислот. Так, при взаимодействии тетрафторэтан- β -сультона с водой выделена сульфогториддифторуксусная кислота со спиртами, меркаптанами и аминами — эфиры, тиоэфиры и амиды этой кислоты. Дальнейшими превращениями были получены ангидрид и хлорангидрид кислоты. Некоторые из производных сульфогториддифторуксусной кислоты и их физические свойства приведены в табл. 2.

Взаимодействие хлорангидрида сульфогториддифторуксусной кислоты с трехфтористой сурьмой приводит к образованию препарата, идентичного с исходным тетрафторэтан- β -сультоном. Основываясь на этом цикле превращений, на некоторых других свойствах аддукта, а также на и.-к. спектрах

Таблица 2

№№ п.п.	Формула	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	
					найд.	выч.
1	$F-SO_2-CF_2-COOH$	153	1,7234	1,3602	22,81	22,73
2	$(F-SO_2-CF_2-CO)_2O$	135—136	1,7441	1,3530	42,02	41,86
3	$F-SO_2-CF_2-CO-Cl$	67—68	1,6419	1,3570	26,15	26,14
4	$F-SO_2-CF_2-CO-OCH_3$	115	1,5159	1,3510	27,38	27,47
5	$F-SO_2-CF_2-CO-OC_2H_5$	129—130	1,3965	1,3565	31,60	32,08
6	$F-SO_2-CF_2-CO-OC_3H_7-i$	142—143	1,3478	1,3595	35,98	36,70
7	$F-SO_2-CF_2-CO-SCH_2CH_2Cl$	108—109*	1,5327	1,4533	45,33	43,11
8	$F-SO_2-CF_2-CO-NH-C_6H_5$	104—105**	—	—	—	—

* При 25 мм.

** Температура плавления.

аддуктов и производных α -сульфотрикарбонатов можно предполагать, что продукты реакции присоединения серного ангидрида (α -модификации) к фторолефинам на самом деле представляют собой динамическую смесь двух изомеров — циклического β -сультона и линейного дифторангидрида сульфокарбонической кислоты:

Поступило
16 X 1958

Е. Н. КАРАУЛОВА и Г. Д. ГАЛЬПЕРН

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ ИЗ СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 29 VII 1958)

Исследуя необратимые окислительные потенциалы сераорганических соединений, Лукьяница и Гальперн ⁽¹⁾ установили, что превращение сульфид → сульфоксид четко отграничено от окисления углеводородов и сернистых соединений других групп. Этим была теоретически обоснована возможность нахождения условий селективного окисления сульфидов средних фракций нефти до сульфоксидов. Такие условия нами недавно подобраны ⁽²⁾: было показано, что перекисью водорода в уксусной кислоте можно количественно окислить сульфиды до сульфоксидов, не затрагивая ароматические углеводороды и соединения ряда тиофена *. Методика разработана на искусственных смесях, при этом не было замечено образования каких-либо других полярных продуктов окисления, кроме сульфоксидов. Изучение адсорбируемости сульфоксидов ⁽³⁾ позволило прийти к заключению о возможности отделения сульфоксидов от ароматических углеводородов и тиофеновых соединений методом адсорбционной хроматографии. Дальнейшая разработка методики препаративного выделения сульфидов с помощью селективного окисления и последующего хроматографирования проводится на нефтяных дистиллатах. В качестве объекта исследования были

Таблица 1

Характеристики исследованных концентратов

№ концентрата	n_D^{20}	$S_{\text{общ.}} \%$	$S_{\text{сульф}}$		M	Выход, % к исх. керосину
			% в концентрате	% к $S_{\text{общ}}$		
I	1,5220	7,98	7,13	89,5	212	0,41
II	1,5425	3,07	0,94	30,6	173	1,90
III	1,5370	3,92	1,19	30,4	167	2,24
IV	1,5430	3,82	1,05	27,7	164	1,63
V	1,5300	8,18	4,46	54,8	169	0,78

иззяты сернисто-ароматические концентраты из фракции ромашкинской нефти с т. кип. 175—300° (выход фракции 17,2 % на нефть). Эта нефть — типичный представитель нефтей из девонских оглождений Урало-Поволжья.

Сераорганические соединения, содержащиеся в ромашкинской нефти, совершенно не изучены. Это придает самостоятельный интерес выделению сульфидов, составляющих существенную часть сераорганических соединений средних фракций ромашкинской нефти **.

Сернисто-ароматические концентраты были получены С. С. Нифонтовой, А. А. Сучковой и И. А. Мусаевым *** хроматографированием указан-

* Легче сульфидов окисляются меркаптаны, образуя при этом слабополярные дисульфиды; дальнейшее окисление дисульфидов в полярные кислородные производные происходит только после окисления сульфидов в сульфоксиды.

** Настоящая работа доложена на 4-й Научной сессии по химии сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, в г. Уфе в июле 1958 г., подробное изложение будет опубликовано в Трудах совещания, подготавливаемых к печати.

*** Под руководством акад. А. В. Топчиева в Лаборатории химии нефти им. С. С. Наметкина Института нефти АН СССР.

ной керосиновой фракции на силикагеле АСМ (4). После отделения сумм парафиновых и нафтеновых углеводородов сернисто-ароматическая часть собиралась в отдельные фракции по мере роста показателя преломления; полученные фракции хроматографировались повторно. Концентраты, взятые нами для исследования, отличались наиболее высоким содержанием

Таблица 2

Сульфоксиды, полученные из ромашкинского керосина

Состав, рассчитанный по данным элементарного анализа	x в формуле $C_nH_{2n-x}SO$	Округленная формула	Содержание сульфоксидов, % к сумме сульфоксидов, выделенных из данного концентрата
Концентрат I			
$C_{10,85}H_{18,80}SO_{1,38}$	2,90	$C_{11}H_{20}SO$	9,9
$C_{12,52}H_{22,77}SO_{1,03}$	2,27	$C_{12}H_{22}SO$	33,6
$C_{12,89}H_{24,09}SO_{1,18}$	1,69	} $C_{13}H_{24}SO$	42,7
$C_{13,08}H_{24,50}SO_{1,25}$	1,66		
$C_{12,79}H_{23,90}SO_{1,11}$	1,68		
$C_{12,39}H_{23,30}SO_{1,33}$	1,48		
$C_{15,47}H_{28,48}SO_{1,23}$	2,46	$C_{15}H_{28}SO$	13,6
Концентрат II			
$C_{14,42}H_{26,45}SO_{1,22}$	2,39	} $C_{14}H_{26}SO$	65,3
$C_{14,72}H_{26,95}SO_{1,41}$	2,49		
$C_{15,46}H_{28,61}SO_{1,22}$	2,31	} $C_{15}H_{28}SO$	32,4
$C_{15,53}H_{28,01}SO_{1,71}$	3,05		
Концентрат III			
$C_{10,30}H_{18,45}SO_{0,86}$	3,15	} $C_{11}H_{20}SO$	6,5
$C_{11,6}H_{20,6}SO_{1,0}$	2,6		
$C_{14,05}H_{26,49}SO_{1,22}$	1,61	$C_{14}H_{26}SO$	78,2
$C_{15,10}H_{28,21}SO_{1,06}$	1,99	$C_{15}H_{28}SO$	1,9
Концентрат IV			
$C_{11,85}H_{20,33}SO_{0,97}$	3,17	$C_{12}H_{20}SO$	6,7
$C_{14,61}H_{26,75}SO_{1,07}$	2,47	} $C_{14}H_{26}SO$	85,2
$C_{13,56}H_{26,19}SO_{1,21}$	0,93		
Концентрат V			
$C_{10,13}H_{19,54}SO_{1,4}$	0,72	$C_{10}H_{20}SO$	39,4
$C_{12,32}H_{24,00}SO_{1,16}$	0,64	$C_{12}H_{24}SO$	17,0
$C_{12,54}H_{24,30}SO_{1,02}$	1,08	} $C_{13}H_{26}SO$	43,5
$C_{12,97}H_{24,93}SO_{1,11}$	1,01		
$C_{13,08}H_{25,23}SO_{1,14}$	0,93		
$C_{13,67}H_{25,70}SO_{1,37}$	1,64		

серы. Они выходили с хроматографических колонн после фракций с n_D^{20} 1,53—1,54. Следует отметить, что показатель преломления их имел тенденцию к снижению при повышении общего содержания серы (см. табл. 1).

В исследуемых концентратах методом потенциометрического титрования ((5) и данные Гальперн с соавт.) было определено содержание сульфидной

серы. Загрузку концентрата (порядка 200 г) смешивали с равным количеством ледяной уксусной кислоты и при 20—25° прибавляли 27-процентную перекись водорода при быстром перемешивании. Приблизительно за 1 час сводилось 110% H_2O_2 от количества, необходимого для окисления сульфидов в сульфоксиды. Смесь перемешивали еще 2 часа и выливали в тройное количество воды. Через ~ 12 час. водный слой отделяли, органический слой отмывали водой. Водные вытяжки концентрировали (вакуум водоструйного насоса), периодически добавляя воду до полного удаления уксусной кислоты. Из остатка извлекали хлороформом сульфоксиды. Органический слой сушили хлористым кальцием и хроматографировали на силикагеле АСК (90—200 меш, 225 г силикагеля на 100 г адсорбата). Колонну последовательно исчерпывающе промывали дезароматизированным петролейным эфиром с т. кип. не выше 65°, бензолом, хлороформом и спиртом. Сульфоксиды, выделенные путем вышеописанной обработки концентратов, представлены в табл. 2.

Наиболее легкие сульфоксиды $C_{11}H_{20}SO$ и $C_{12}H_{20}SO$ из концентратов I, III, IV, а также $C_{10}H_{20}SO$ из концентрата V выделены из водного слоя.

Петролейноэфирный десорбат не содержал сульфоксидов, там находились сернистые соединения, не окислившиеся H_2O_2 в выбранных нами условиях. Бензолом элюированы только сульфоксиды $C_{15}H_{26}SO$ из концентрата I. Хлороформом элюировано 40,5% сульфоксидов $C_{13}H_{24}SO$ из концентрата I и 72,3% сульфоксидов $C_{13}H_{26}SO$ из концентрата V. Остальные сульфоксиды вытеснены спиртом. Судя по составу сульфоксидов, исходные сульфиды представляют собой полностью насыщенные циклические соединения. В трех первых концентратах присутствуют лишь тиабиицикланы общей формулы $C_nH_{2n-2}S$. В концентрате IV, наряду с тиабиицикланами, выделено небольшое количество тиатрицикланов — $C_nH_{2n-4}S$. В концентрате V находятся только моноциклические сульфиды формулы $C_nH_{2n}S$. Строение выделенных сульфоксидов подлежит дальнейшему изучению.

Баланс фракций, полученных после окисления и хроматографирования (см. табл. 3) показывает, что предложенная нами методика позволяет нацело окислить находящиеся в концентратах сульфиды до сульфоксидов, практически не затрагивая другие группы соединений, и отделить сульфоксиды от ароматических углеводов и неокисленных сернистых соединений.

Предложенный метод имеет особое значение для дизельных топлив и средних дистиллатов нефти, так как большая часть сернистых соединений в этих нефтепродуктах представляет собой сульфиды, а углеводородные компоненты представлены, в основном соединениями, сравнительно трудно окисляемыми.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
29 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Лукьяница, Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 130.
- ² Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Хим. и технол. топл., № 9, 38 (1956).
- ³ Г. Д. Гальперн, Е. Н. Караулова, Т. С. Новожилова, Д. Ш. Мейланова, Л. Д. Аристова, Отчет аналитической лаборатории Инст. нефти АН СССР, 1957 г. Фонды Инст. нефти АН СССР.
- ⁴ А. В. Тоюшев, С. С. Нифонтова, И. А. Мусаев, А. А. Сучкова, Отчет лаборатории химии нефти и газа, 1956 г. Фонды Инст. нефти АН СССР.
- ⁵ В. Г. Лукьяница, А. С. Некрасов, ДАН, 90, 1043 (1953).

Таблица 3

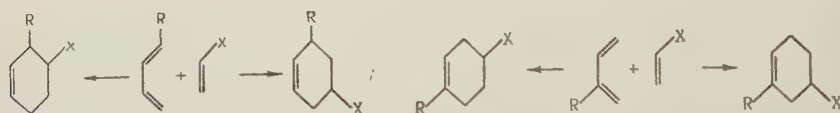
Баланс фракций после окисления и хроматографирования
(в расчете на исходные концентраты)

№ концентрата	Баланс	
	% к $S_{общ}$	% к $S_{сульф}$
I	90,0	90
II	97,8	87
III	87	98,8
IV	95,8	98,7
V	95,7	96,7

Академик И. Н. НАЗАРОВ, Ю. А. ТИТОВ и А. И. КУЗНЕЦОВА

СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ДИЕНОВЫХ КОНДЕНСАЦИЙ 1- И 2-АЛКИЛБУТАДИЕНОВ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ДИЕНОФИЛАМИ

Вопрос о структурной направленности конденсаций 1- и 2-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами привлекал внимание многих исследователей, так как можно было предположить, что такие реакции должны протекать в обоих возможных направлениях с образованием в каждом случае двух структурных изомеров:

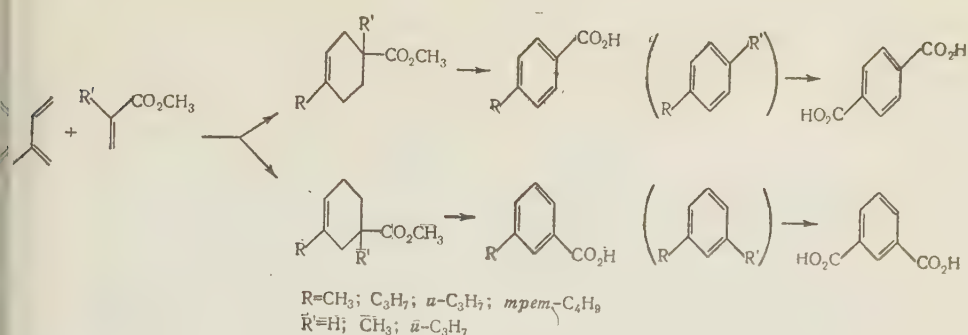


Как было показано многочисленными работами, при конденсациях 2-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами главными продуктами реакции являются пара-изомеры. Однако при конденсациях изопрена (¹⁻⁹) и некоторых других 2-алкилбутадиенов (^{6, 7, 10-12}) с несимметричными диенофилами из образующейся смеси аддуктов удалось также выделить и значительные количества мета-изомеров.

Реакции с участием 1-алкилбутадиенов протекают более структурно избирательно, и долгое время считалось, что при конденсациях такого типа образуются только орто-изомеры. Лишь недавно в аддуктах пиперилена (^{2, 5, 13}) и 1-третично-бутилбутадиена (¹²) с несимметричными диенофилами удалось доказать наличие некоторых количеств мета-изомеров.

С целью систематического исследования влияния объема алкильных заместителей в диене и диенофиле на соотношение образующихся структурных изомеров мы изучили диеновые конденсации эфиров акриловой, метакриловой и α -изопропилакриловой кислот с изопреном, 2-пропил-, 2-изопропил- и 2-третично-бутилбутадиеном, а также пипериленом, 1-изопропил-, 1-бутил- и 1-третично-бутилбутадиеном. Все конденсации проводились в одинаковых условиях — нагреванием смеси компонентов в стальных ампулах при 200° в течение нескольких часов с добавлением 0,1—0,2% гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации. Для оценки соотношения структурных изомеров был избран общий метод, основанный на дегидрировании получающейся смеси аддуктов над 15—20% палладием на угле при 340—350° и окислении образующихся алкилбензойных кислот или диалкилбензолов хромовым ангидридом или разбавленной азотной кислотой в смесь изомерных фталевых кислот, которые разделялись путем кристаллизации их бариевых солей. В некоторых случаях соотношение изомеров удавалось установить непосредственно дробной кристаллизацией образующихся аддуктов.

В случае 2-алкилбутадиенов состав образующейся смеси аддуктов был установлен по следующей схеме:



Полученные результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Конденсации 2-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами

Диен (R)	Диенофил (R')	Выход аддукта, %	Т. кип.	Показат. преломл.	Соотноше- ние пара-и мета-изо- меров
CH ₃	H	84 (2 часа)	88—90°/16 мм	n_D^{20} 1,4655	2 : 1
C ₃ H ₇	H	81 (2 часа)	132—134°/30 мм	n_D^{20} 1,4650	2,4 : 1
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	65 (5 час.)	106—109°/12 мм	n_D^{21} 1,4640	3 : 1
трет.-C ₄ H ₉	H*	47 (5 час.)	109—112°/10 мм	n_D^{21} 1,4676	3,5 : 1
CH ₃	CH ₃	66 (2 часа)	92—94°/12 мм	n_D^{18} 1,4620	2,5 : 1
C ₃ H ₇	CH ₃	65 (2 часа)	133—135°/30 мм	n_D^{20} 1,4622	3,4 : 1
<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	40 (5 час.)	106—110°/12 мм	n_D^{23} 1,4600	7,3 : 1
трет.-C ₄ H ₉	CH*	36 (5 час.)	110—112°/10 мм	n_D^{20} 1,4620	10 : 1
CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇ **	43 (15 час.)	105—108°/10 мм	n_D^{20} 1,4676	4,2 : 1
<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇ **	31 (10 час.)	110—114°/10 мм	n_D^{17} 1,4703***	14 : 1
трет.-C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₃ H ₇ *,**	15 (10 час.)	123—126°/10 мм	n_D^{20} 1,4275***	только пара-

* Соотношение изомеров установлено непосредственной кристаллизацией аддуктов (после омыления).

** Конденсация проведена с этиловыми эфирами.

*** Аддукты содержат неотделимую перегонкой примесь димеров исходного диена.

Из приведенных данных видно, что с ростом объема алкильного заместителя в 2-алкилбутадиене и диенофиле увеличивается структурная избирательность реакции, и относительное количество мета-изомера в образующейся смеси аддуктов резко снижается.

Противоположная закономерность в образовании структурных изомеров установлена в случае 1-алкилбутадиенов, для которых схема определения отношения изомеров и полученные результаты приведены ниже.

Как видно из табл. 2, в случае 1-алкилбутадиенов относительные количества мета-изомера в образующейся смеси аддуктов заметно возрастают с увеличением объема алкильного заместителя в диене и диенофиле.

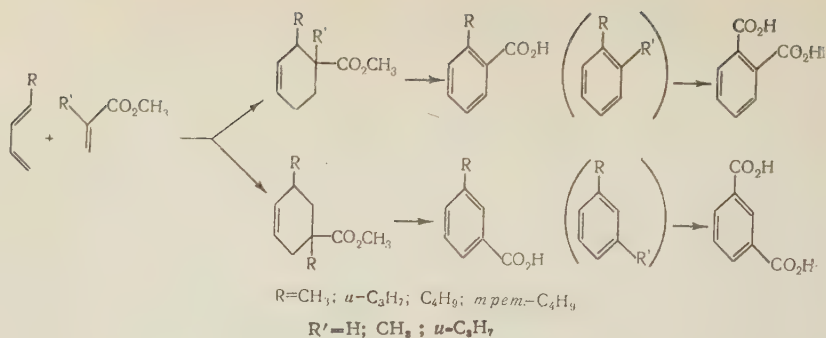


Таблица 2

Конденсации 1-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами

Диен (R)	Диенофил (R')	Выход аддуктов, %	Константы аддуктов		Соотношения орто-мета-изомеров
			т. кип.	показатель преломл. (n_D^{20})	
CH ₃	H	85 (2 часа)	94—97°/30 мм	1,4580	6,8:2
<i>u</i> -C ₃ H ₇	H	60 (5 час.)	99—101°/10 мм	1,4633	5:1
C ₄ H ₉	H	74 (5 час.)	143—146°/40 мм	1,4660	5,1:1
трет.-C ₄ H ₉	H	76 (5 час.)	122—125°/20 мм	1,4665	4,1:1
CH ₃	CH ₃	68 (2 часа)	88—91°/15 мм	1,4631	4,9:1
<i>u</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	52 (2 часа)	113—117°/20 мм	1,4642	3,1:1
трет.-C ₄ H ₉	CH ₃	75 (2 часа)	132—135°/25 мм	1,4735	2,6:1
CH ₃	<i>u</i> -C ₃ H ₇ *	33 (15 час.)	102—105°/8 мм	1,4670	2,5:1
<i>u</i> -C ₃ H ₇	<i>u</i> -C ₃ H ₇ *	32 (10 час.)	118—124°/10 мм	1,4682**	2,4:1
трет.-C ₄ H ₉	<i>u</i> -C ₃ H ₇ *	19 (10 час.)	135—140°/25 мм	1,4680**	0,9:1

* Конденсация проведена с этиловыми эфирами.

** Аддукты содержат неотделимую перегонкой примесь исходного диена.

Такая разница в соотношении структурных изомеров для 1- и 2-алкилбутадиенов не может быть объяснена только изменениями в электронных эффектах алкильных групп, так как в этом случае в обоих рядах диенов соотношение изомеров изменялось бы в одном направлении.

Полученные результаты, по-видимому, можно объяснить сильным влиянием стерических факторов, поскольку при увеличении стерического отталкивания заместителей с возрастанием их объема может увеличиваться доля тех изомеров (мета-изомеров для 1-замещенных и пара-изомеров — для 2-замещенных диенов), образование которых происходит через менее пространственно затрудненные переходные комплексы.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1958.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

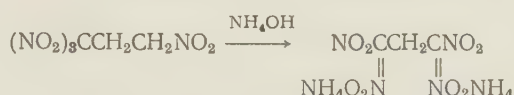
- ¹ K. Alder, W. Vogt, Lieb. Ann., 564, 109 (1949). ² И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. В. Кузнецов, ЖОХ, 25, 88 (1955). ³ J. Meinwald, H. C. Hwang, J. Am. Chem. Soc., 79, 2910 (1957). ⁴ R. Pummerer, F. A. debert, H. Sperber, Lieb. Ann., 583, 191 (1953). ⁵ А. А. Петров, Н. И. Слов, ЖОХ, 27, 1795 (1957). ⁶ L. E. Miller, D. J. Mann, J. Am. Chem. Soc., 72, 1484 (1950). ⁷ A. J. Lauck, Diss. Abstr., 17, 240 (1957). ⁸ J. S. Meel, R. T. Merrow, S. J. Cristol, J. Am. Chem. Soc., 74, 2667 (1952). ⁹ И. Н. Назаров, Г. П. Кургатова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 480. ¹⁰ M. Mousseron-Canet, Bull. Soc. Chim. (5), 25, № 2, 148 (1958). ¹¹ M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, Bull. Soc. Chim. (5), 23, № 3, 391 (1956). ¹² K. Alde, K. Heimbach, E. Kühle, Ber., 86, 1364 (1953). ¹³ R. L. Fran, R. D. Emmick, R. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 69, 2313 (1947).

С. С. НОВИКОВ, А. А. ФАЙНЗИЛЬБЕРГ, С. А. ШЕВЕЛЕВ, И. С. КОРСАКОВА
и К. К. БАБИЕВСКИЙ

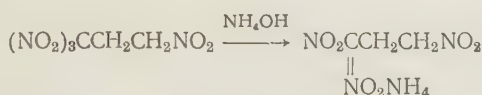
ОБ ИНТЕРЕСНОМ СЛУЧАЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ В РЯДУ НАСЫЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 14 VII 1958)

При изучении химических свойств недавно полученного 1,1,1,3-тетранитропропана (¹) мы нашли, что этот полинитроалкан в присутствии аммиака превращается в изомерный симметричный тетранитропропан (выделяющийся из реакционной среды в виде диаммониевой соли):



Наряду с симметричным тетранитропропаном образуется немного 1,1,3-тринитропропана:



При замене аммиака на более сильные органические или неорганические снования симметричный тетранитропропан не образуется, и единственным продуктом реакции оказывается 1,1,3-тринитропропан. Так, при действии иметиламина на 1,1,1,3-тетранитропропан выход 1,1,3-тринитропропана достигает 73—74%.

Образование 1,1,3-тринитропропана объясняется отщеплением нитрогруппы от тринитрометильной группировки 1,1,1,3-тетранитропропана под влиянием щелочных средств. В присутствии аммиака этот процесс идет параллельно изомеризации 1,1,1,3-тетранитропропана в симметричный тетранитропропан и является конкурирующей с ней реакцией. В присутствии же более сильных оснований, чем аммиак, реакция изомеризации практически полностью подавляется, и происходит лишь отщепление нитрогруппы от 1,1,1,3-тетранитропропана.

Оптимальные условия для изомеризации 1,1,1,3-тетранитропропана в симметричный тетранитропропан таковы: температура 0°, время реакции — 2 часа, среда — водный спирт (в неполярных растворителях реакция не идет). В этих условиях выход диаммониевой соли симметричного тетранитропропана составляет 40%; наряду с ней образуется немного аммонийной соли 1,1,3-тринитропропана. Действием хлористого калия эти аммонийные соли могут быть переведены в калиевые производные. Из дикалийевой соли симметричного тетранитропропана действием брома был получен соответствующий дибромид — 1,3-дибром-1,1,3,3-тетранитропропан. Все соединения, полученные в настоящей работе, описаны впервые. Следует отметить, что превращение 1,1,1,3-тетранитропропана в симметричный тетранитропропан является первым случаем изомеризации с перемещением нитрогруппы в ряду насыщенных алифатических нитросоединений. В настоящее время мы изучаем механизм этой интересной реакции.

Экспериментальная часть

Исходный 1,1,1,3-тетранитропропан был получен присоединением нитроформа к нитроэтилену (1).

Изомеризация 1,1,1,3-тетранитропропана
1,1,3,3-тетранитропропан под действием аммиака в К раствору 2,24 г (0,01 моля) 1,1,1,3-тетранитропропана в 20 мл спирта добавляли при перемешивании в течение 20 мин. 1,5 мл (0,02 моля) 30%-го водного аммиака, поддерживая температуру 2—4° (охлаждение льдом); после окончания прибавления аммиака перемешивали 2,5 часа при 0°, затем тщательно отсасывали выпавший желтый осадок, представлявший собой диаммониевую соль 1,1,3,3-тетранитропропана (фильтрат сохраняли для дальнейшей работы). Выход 1,05 г (40%). Эту соль растворяли в смеси 10 мл спирта и 20 мл воды, добавляли 2 г хлористого калия, перемешивали еще 15—20 мин., охлаждали льдом, отфильтровывали желтую кристаллическую дикалиевую соль 1,1,3,3-тетранитропропана, промывали ее небольшим количеством ледяной воды, затем — по два раза — небольшими порциями ацетона и эфира и высушивали на воздухе. Выход 1 г (33,3%). Соль перекристаллизовывали из воды при 50—60°. Т. разл. перекристаллизованного образца 225° (при очень быстром нагревании).

	Найдено	%	К 25,72; 25,72; С 11,86; 12,18; Н 0,91; 0,97; N 18,69; 18,69
$C_3H_2N_4O_8K_2$	Вычислено	%	К 26,03; С 11,99 Н 0,67; N 18,66

Повышение или понижение температуры уменьшает выход симметричного тетранитропропана; увеличение продолжительности реакции, а также количества аммиака не влияет на выход.

К спиртовому фильтрату, оставшемуся после отделения диаммониевой соли от реакционной смеси, добавляли при охлаждении льдом 20 мл воды, затем вносили при перемешивании 2 г хлористого калия, перемешивали еще 15—20 мин., отсасывали желтый осадок, представлявший собой монокалиевую соль 1,1,3-тринитропропана, промывали небольшими количествами ледяной воды, спирта, эфира и высушивали на воздухе. Выход 0,15 г (6,9%). Т. разл. соли, перекристаллизованной из воды, 211—213° (при скорости нагревания 5° в 1 мин.).

	Найдено	%	К 18,33; 17,99; N 19,65; 19,84
$C_3H_4N_3O_6K$	Вычислено	%	К 18,00; N 19,35

Из дикалиевой соли действием серной кислоты может быть выделен свободный 1,1,3,3-тетранитропропан: к смеси 3 г (0,01 моля) чистой дикалиевой соли 1,1,3,3-тетранитропропана, 20 мл воды и 40 мл эфира прибавляли при перемешивании и охлаждении льдом 9 мл холодной 20%-й серной кислоты, поддерживая температуру 0°. Эфирный слой отделяли и высушивали прокаленным сульфатом магния. По испарении эфира получали 1,9 г (85%) желтого масла, представляющего собой 1,1,3,3-тетранитропропан. Он, в отличие от изомерного 1,1,1,3-тетранитропропана, разлагается при стоянии на воздухе. При взаимодействии с аммиаком в сухом эфирном растворе 1,1,3,3-тетранитропропан гладко превращается в ожидаемую диаммониевую соль, которая действием хлористого калия может быть вновь переведена в дикалиевую соль.

Получение 1,3-дибром-1,1,3,3-тетранитропропана. 12 г (0,004 моля) дикалиевой соли 1,1,3,3-тетранитропропана покрывали 12,5 мл сухого эфира и постепенно добавляли при перемешивании и охлаждении ледяной водой 1,3 г (0,008 моля) брома. Затем перемешивали еще час при комнатной температуре, эфирный раствор отделяли, осадок (бромистый калий) промывали эфиром, соединенные эфирные растворы высушивали над хлористым кальцием, эфир испаряли, кристаллический остаток представлял собой

1,3-дибром-1,1,3,3-тетранитропропан. Выход количественный, т. пл. 69—69,5° (из CCl_4).

Найдено % : Br 41,52; 41,44
 $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Br}_2$. Вычислено % : Br 41,84

Превращение 1,1,1,3-тетранитропропана в 1,1,3-тринитропропан в присутствии диметиламина. К раствору 2,24 г (0,01 моля) 1,1,1,3-тетранитропропана в 15 мл спирта прибавляли при перемешивании и охлаждении льдом 3 мл (0,02 моля) 33%-го водного раствора диметиламина, поддерживая температуру 0°. После прибавления диметиламина перемешивали еще 30 мин. при 0° и затем 1 час при 10°. К полученному темно-коричневому раствору добавляли при перемешивании 15 мл воды и затем 2 г хлористого калия, перемешивали еще 15 мин., охлаждали до 5°, отфильтровывали кристаллическую монокалиевую соль 1,1,3-тринитропропана, промывали ее небольшими количествами ледяной воды, спирта, эфира и высушивали на воздухе. Выход 1,6 г (73,7%).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. Kirk, D. Othmer, Encycl. Chem. Technol., 9, 451 (1952).

В. В. ПЕРЕКАЛИН и К. С. ПАРФЕНОВА

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ β -ДИКЕТОНОВ

(Представлено академиком М. И. Кабачниковым 23 VIII 1958)

Развивая исследования в области непредельных нитросоединений, мы изучили их реакцию с некоторыми циклическими β -дикетонами.

Цель работы заключалась в осуществлении синтеза различных циклических β -дикетонных, замещенных по активной метиленовой группе.

Т а б л и ц а 1

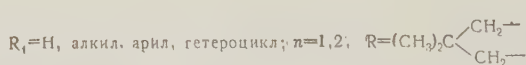
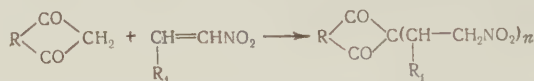
Продукт реакции	Выход в процентах*	
	бензол	метанол
(V)	76	45
(VII)	54	23
(VIII)	83	Реакция не идет
(IX)	59	45
(XI)	55	41,5

* Время реакции 1 час.

Интерес предпринятого исследования усиливался возросшим фармакологическим значением циклических β -дикетонных, нашедших широкое применение в качестве антикоагулянтов крови (фенилиндандион-1,3). Известны также указания об их спазмолитическом и атропиноподобном действии.

Конденсация различных циклических β -дикетонных (димедона, индандиона-1,3, 2-фенилиндандиона-1,3) и примыкающего к ним 4-оксикумарина с серией алифатических, ароматических и гетероциклических не-

предельных нитросоединений была осуществлена в присутствии основных катализаторов (метилат натрия, триэтиламин) в органических растворителях (метанол, бензол) при комнатной температуре.



С димедоном лишь нитроэтилен (без катализатора) взаимодействовал в количестве 2 мол.; с ароматическим нитроолефинами образовывались продукты мономолекулярного присоединения. Однако индандион-1,3 со всеми испытанными нитроолефинами (нитроэтилен, β -нитростирол, фурилнитроэтилен и тиенилнитроэтилен) реагировал за счет обоих атомов водорода метиленовой группы. 4-Оксикумарин удалось сконденсировать только с β -нитростиролом; алифатические нитроолефины (нитроэтилен) полимеризовались в условиях реакции, а ароматические нитроолефины, содержащие в бензольном кольце нуклеофильные заместители (4-диметиламино- и 4-метокси-группы), не реагировали с ним вследствие пониженной активности.

Формулы, синтезированных веществ, условия реакции и результаты анализов приведены в табл. 2 и 3.

В исследованной реакции метиленовые компоненты можно расположить по убывающей активности в примерный ряд: 2-фенилиндандион-1,3, индандион-1,3, димедон, 4-оксикумарин.

Таблица 2

Исходные вещества		Конечный продукт*	Продолжительность реакции, час.	Выход, %
аленовый компонент	нитроолефин			
	$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$	(I)	0,5	52
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ C_6H_5	(II)	3	65
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{OCH}_3-n, \text{ и}$	(III)	72	47
	$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$	(IV)	1,5	35
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ C_6H_5	(V)	3	85
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ 	(VI)	3	80,6
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ 	(VII)	3	54
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(VIII)	10	83
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ C_6H_5	(IX)	10	82,3
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$	(X)	10	87
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ 	(XI)	1	55
	$\text{CH}=\text{CHNO}_2$ C_6H_5	(XII)	24	50

Продукты (I)–(III), (XII) получены в среде метанола в присутствии метилата натрия, продукты (IV)– в бензоле в присутствии триэтиламина.

Сильно кислые дикетоны ($K_{\text{дисс}} \approx 10^{-1}$): 2-нитродимедон, 2-нитроиндан-дион-1,3 и 2-индандион-1,3-сульфокислота — не реагировали с нитроолефинами. По-видимому, лишь β -дикетоны, обладающие оптимальной кислотностью, определяющейся подвижностью водородных атомов метиленовых групп, способны к конденсации с нитроолефинами.

Таблица 3

Вещество	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
		С	Н	N	С	Н	N
(I)	99—100	50,38 50,40	6,58 6,34	9,90 9,98	50,34	6,29	9,79
(II)	135	66,27 66,32	6,78 6,79	4,97 4,83	66,35	6,56	4,80
(III)	178—179	61,68 61,19	6,72 6,78	4,67 4,89	61,47	6,83	4,17
(IV)	110	53,15 53,15	4,36 4,31	9,70	53,4	4,11	9,58
(V)	194	67,81 67,59	4,76 4,61	6,14 6,13	67,5	4,5	6,3
(VI)	213	54,98 55,23	3,28 3,45	5,95 5,80	55,26	3,5	6,13
(VII)	156			6,50 6,81			6,60
(VIII)	136—137	71,16 71,15	5,91 5,88	4,34 4,03	71,21	5,63	4,15
(IX)	165	74,13 74,30	4,68 4,72	4,15 4,04	74,36	4,34	3,75
(X)	193	66,14 66,31	3,71 3,92	7,10 7,45	66,34	3,84	6,97
(XI)	132	69,98 69,92	4,43 4,17	3,90 4,06	69,79	4,15	3,87
(XII)	155—157	65,15 65,25	4,86 4,51	4,66 4,54	65,29	4,18	4,50

Существенное влияние на успех реакции оказывает реакционная среда.

Неполярные растворители (бензол) не способствуют энолизации циклических β -дикетонов⁽¹⁾, вступающих в михаэлевскую конденсацию за счет кетонных форм⁽²⁾, и поэтому благоприятствуют течению реакции; полярные растворители (метанол) вызывают обратный эффект.

Синтезированные нитропроизводные при каталитическом гидрировании над никелевым катализатором превращаются в соответствующие амины.

Предложен общий метод синтеза производных циклических β -дикетонов, заключающийся в замещении водородных атомов их метиленовых групп нитроэтильной группой, связанной с различными алкильными, арильными, гетероциклическими радикалами.

Поступило
2 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Назаров, С. И. Завьялов, ЖОХ, 25, 508 (1955). ² В. Eister W. Reiss et al., Chem. Ber., 87, 108 (1954).

Е. И. ТИНЯКОВА, член-корреспондент АН СССР Б. А. ДОЛГОПЛОСК,
А. И. МАРЕЙ и М. З. АЛЬТШУЛЕР

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ 1—4-ТРАНС-ПОЛИБУТАДИЕНА И-ПОЛИИЗОПРЕНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Регулярно построенные, кристаллизующиеся полимеры диенов (1—4-цис-1—4-транс-полибутадиены и -полиизопрены) впервые получены Натта с сотрудниками с помощью катализаторов, образующихся при взаимодействии алюминийорганических соединений с галогенидами металлов переменной валентности (1).

Нами показано, что регулярно построенные 1—4-транс-полимеры бутадиена и изопрена можно получать при применении окисных катализаторов, в частности окислов хрома на алюмосиликате. В настоящем сообщении мы приводим первые итоги работы в этой области.

Катализатор готовился пропитыванием алюмосиликата (10% Al_2O_3 и 90% SiO_2) раствором хромового ангидрида с последующей активацией сухим воздухом (5 час. при 500—550°). Процесс полимеризации проводился при 70—80° в растворе бензина (т. кип. 100—130°) или толуола, взятых в соотношении 2 объема на 1 объем мономера. Загрузка компонентов в ампулу производилась в атмосфере сухого азота, свободного от кислорода. Полимер изопрена отделялся от катализатора растворением в горячем бензоле, а полимер бутадиена — в горячем ксилоле. Горячий раствор полимера фильтровался от катализатора, избыток растворителя отгонялся в вакууме, а полимер высаживался метиловым спиртом и сушился в вакууме до постоянного веса. Для предохранения полимера от окисления на всех стадиях выделения полимера в раствор вводился фенил-β-нафтиламин и алдоль-α-нафтиламин. Полимеризация во всех случаях практически полностью заканчивалась за 10—12 час. с количественным выходом полимера.

П о л и и з о п р е н. Представляет собой твердый продукт, начинающий размягчаться при температуре 38—40°. По данным спектроскопического анализа в инфракрасной области *, 99% звеньев полимерной цепи имеют 1—4-транс-конфигурацию и 1% звеньев соединено в положении 3—4. Таким образом, полученный полиизопрен является практически чистым 1—4-транс-полимером. Ненасыщенность его, определенная по реакции с хлором (2), составляла 100% от теории (йодное число 370—374). В связи с высокой однородностью структуры полимер кристаллизуется, что подтверждается рентгенограммой (рис. 1 а). Рентгенограммы полученного полиизопрена и природной β-гуптаперчи аналогичны.

П о л и б у т а д и е н. Полученный нами полимер представлял собой кристаллическое волокнистое вещество, нерастворимое в бензине и бензоле при обычной температуре и легко растворимое в горячем толуоле. В связи с этим исследование спектра поглощения полибутадиена в инфракрасной области проводилось для пленки, приготовленной прессованием образца при температуре 130° и давлении 150 атм. Полученный спектр показывает рез-

* Инфракрасный спектр полиизопрена снимался К. В. Нельсоном, а полибутадиена — Е. И. Покровским; рентгенограммы полимеров снимались Л. А. Волковой.

кий максимум поглощения в области, соответствующей 1—4-транс-конфигурации звеньев. В областях, соответствующих 1—2- и 1—4-цис-звеньям, поглощение практически отсутствует.

На рис. 1 б представлена рентгенограмма нерастянутой пленки полибутадиена.

Полученный полимер характеризуется высокой плотностью. Различные образцы полибутадиена, полученного полимеризацией в растворе бензина, имели плотность 0,991—1,015 против 0,92 для аморфного полимера, причем плотность первых фракций, выделяемых при вымывании полимера с поверхности катализатора, несколько ниже, чем последующих. Это особенно

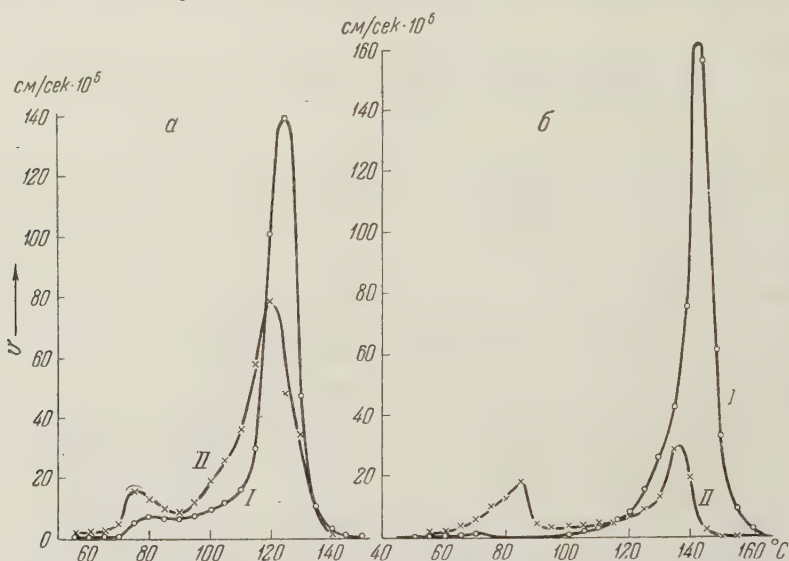


Рис. 2. Дифференциальные кривые зависимости скорости деформации полибутадиена от температуры. I и II — порядковые номера циклов. На графике а прогрев в I цикле до 220°, на графике б — до 250°

заметно для полимеров, полученных полимеризацией в растворе толуола (плотность последних фракций равна 1,010—1,005, плотность первых фракций 0,98). Пониженная плотность первых фракций и лучшая их растворимость связаны с наличием нарушений в структуре цепи.

Нами изучена температурная зависимость скорости деформации полибутадиена, находящегося под действием постоянного сжимающего усилия (25 кг/см²). Работа проводилась на измененном приборе, применяемом для определения температуры стеклования каучуков (3), позволяющем нагревать образец до температуры 400°. Температура повышалась со скоростью 2—3 град/мин. Испытанию подвергались образцы в виде цилиндров высотой 6—7 мм и диаметром 7 мм, получаемых прессованием полимера при температуре 130—150° и давлении 100 атм.

После снятия кривой деформация — температура (I цикл) образец охлаждался до комнатной температуры и вторично определялась та же зависимость (II цикл). Таким же образом проводился III цикл испытаний. В некоторых случаях образец по достижении определенной температуры выдерживался при ней несколько часов. Ход кривых хорошо воспроизводим для различных образцов. На рис. 2 приведены типичные дифференциальные кривые, иллюстрирующие скорость деформации при различных температурах.

Кривые характеризуются наличием двух максимумов. Первый, небольшой максимум, соответствующий температуре 75—80°, обусловлен, по-видимому, наличием дефектных кристаллов, плавящихся при более низкой температуре. Величина первого максимума повышается во II и III циклах.

К статье Е. И. Тиняковой, Б. А. Долгопоск, А. И. Марей]
и М. З. Альтиулер, к стр. 595

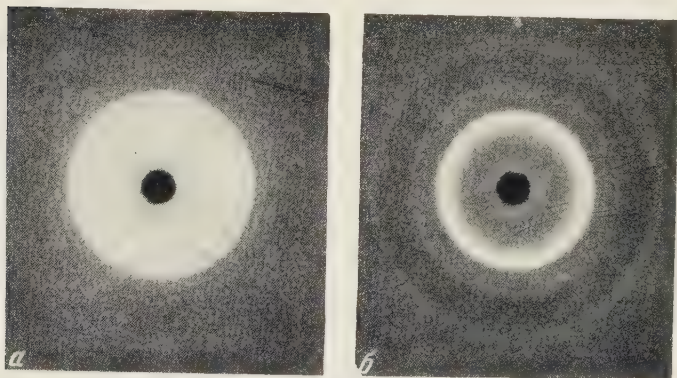


Рис. 1. Рентгенограммы полиизопрена (а) и полибутадиена (б)

К статье Л. Е. Штеренберга, К. Т. Мазанкиной и В. И. Касаточкина, к стр. 666

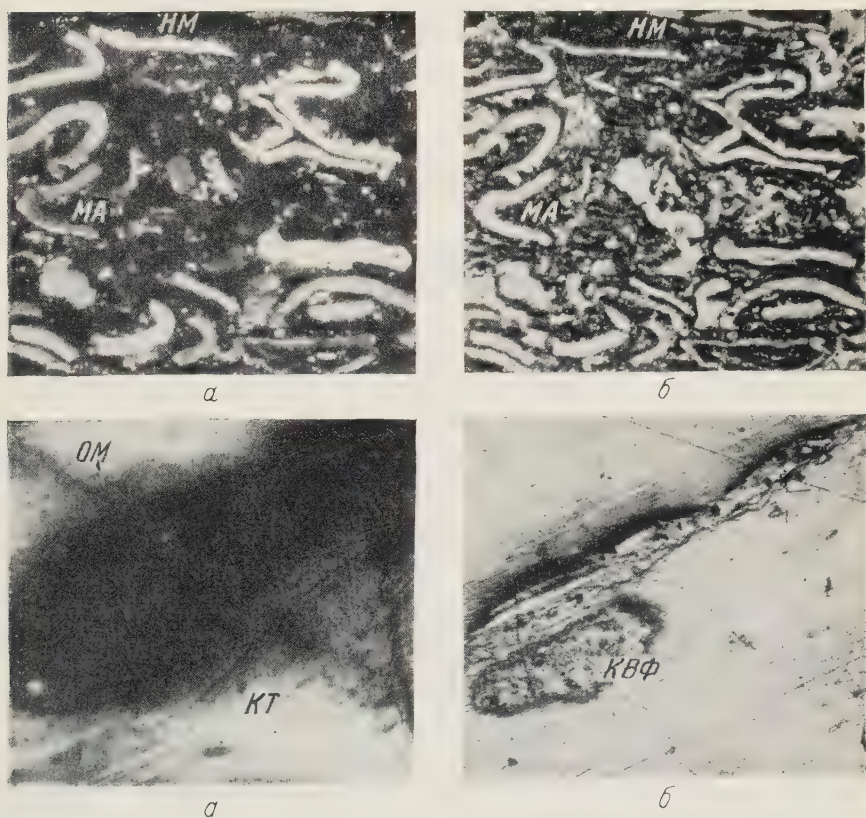


Рис. 1. Микрофотографии матового (верхний ряд) и блестящего (нижний ряд) углей. — а свет проходящий, б — свет отраженный. Без анализатора. 90×

пытания. Этому соответствует некоторое понижение плотности полимера (табл. 1). Второй, главный максимум соответствует температуре 125—130°, которая, по-видимому, и является температурой плавления 1—4-транс-полибутадиена. Резкое снижение текучести полимера при температуре выше температуры плавления (выше 140°) обусловлено частичным структурированием полимера. Вторичные процессы структурирования полимеров в кристаллическом состоянии при повышенных температурах, близких к температуре плавления кристаллов, по-видимому, протекают более интенсивно, чем в тех же условиях в аморфных полимерах. Этот эффект по своей природе аналогичен влиянию высоких давлений на скорость химических реакций, в частности процесса полимеризации. Величина второго максимума падает от I к III циклу испытаний, причем тем сильнее, чем выше температура и продолжительность прогрева образца. Этому соответствует потеплота растворимости полимера и снижение его плотности, которая в некоторых случаях доходит до плотности аморфного полимера (табл. 1).

Таблица 1

Изменение плотности полибутадиена при нагревании

Цикл испытания	Макс. темп. при испытании, °C	Продолжит. прогрева при макс. темп., час.	Плотность полимера		Растворимость полимера в горяч. толуоле, %
			образец № 1	образец № 2	
Исходный образец	—	—	1,015	0,970	100
I	220	—	1,006	0,968	47
II	230	2	0,988	—	33
	270	2	—	0,923	—
III	270	3	—	0,943	0
IV	290	1,5	—	0,966	0
V	300	4,5	—	0,999	0

При более высокой температуре (270° и выше) вслед за периодом снижения плотности полимера, соответствующим переходу его в аморфное состояние, следует период повышения плотности. Последний обусловлен уже значительным развитием процесса структурирования за счет двойных связей полимерной цепи.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
15 IX 1958

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Natta, L. Porri, P. Corradini, D. Morero, *Chimica e Industria*, **40**, 362 (1958). ² C. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairs, *J. Pol. Sci.*, **3**, (1948). ³ А. И. Марей, Исследование в области синтетического каучука, 1951, с. 173.

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, академик А. А. БАЛАНДИН и И. Ф. ЖУКОВА

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ БУТИН-2-ДИОЛА-1,4 В ЭТИЛЕНОВУЮ НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Бутен-2-диол-1,4 находит себе применение в различных синтезах, и его получение селективным гидрированием промышленно доступного бутин-2-диола-1,4 служило предметом ряда исследований. Для селективного гидрирования бутиндиола до бутендиола рекомендован Pt-катализатор с добавкой небольшого количества кислого фосфата натрия, борной кислоты или пиперидина, а также Co-катализатор, отравленный 0,1% роданистого калия. Условия проведения реакции не описаны. Можно применить и карбонильное железо, реакция проводится под давлением водорода в 200 атм при 50° (1). На никель-медном и на скелетном никелевом катализаторах применявшихся для гидрирования бутиндиола в бутандиол, не удается осуществить селективное гидрирование до бутендиола (2). В работе (3) также указывается, что на скелетном никелевом катализаторе в этиловом спирте реакция протекает неселективно. После поглощения 1 моля водорода кроме бутендиола (66%) обнаружены бутандиол (11%) и некоторые продукты побочных реакций (3). Назаров и Бергельсон с сотр. (4) установили, что на катализаторе Pd/CaCO₃ в метиловом спирте после присоединения 1 моля водорода скорость реакции резко снижается, и сделали отсюда заключение о ступенчатом характере процесса. Судя по результатам фракционирования и в присутствии Pd-катализатора образуются продукты побочных реакций (10—20%).

Известно, что на скелетном никелевом катализаторе в присутствии пиперидина (хинолина) ацетиленовые углеводороды обычно селективно гидрируются в этиленовые (5).

Представлялось интересным выяснить возможность избирательного гидрирования бутиндиола в этих условиях. Нами были проведены две серии опытов. Одна — при нормальном давлении, 20° и сильном встряхивании (700 односторонних качаний в минуту), вторая — во вращающемся автоклаве под давлением, также при 20°. Приготовление катализатора и методика опыта описаны ранее (5). Порция катализатора (0,29 г) использовалась однократно. Условия и результаты опытов приведены в табл. 1. На рис. 1 изображена скорость поглощения водорода во времени. Скорость процесса характеризовалась полупериодом реакции и скоростью поглощения водорода на горизонтальных участках кривых и в момент максимума. Из табл. и рис. 1 видно, что в растворе этилового или метилового спирта бутиндиол быстро гидрируется в бутандиол: поглощается 1,79—1,87 моля водорода (опыты №№ 1 и 2). Первый моль водорода поглощается с постоянной скоростью (участок I), после чего скорость реакции резко возрастает (участок II). Это указывает на ступенчатый характер процесса на никеле и подтверждает, что последовательность гидрирования C≡C- и C=C-связей не зависит от скорости этих реакций. Кривая присоединения водорода к бутиндиолу в диоксане имеет такую же форму, как и в спирте, но скорость на обеих стадиях процесса примерно в два раза ниже (опыт № 3). В среде диметилформ

Таблица 1

№ опыта	Взято в реакцию			Расход водорода			Средняя скорость поглощения водорода, мл/15 сек.		Полупериод реакции, мин.
	бутиндио- ла, г	пиридина, мл	растворите- ля*, мл	теорет., мл**	на участке I ки- нетич. кривой		1-го моля	2-го моля	
					мл.	мол.			
1	0,5106	0	13, э. сп.	133	248	1,87	11,0	26,0***	3,5
2	0,5006	0	6, м. сп.	130	233	1,79	10,0	27,0***	3,7
3	0,5006	0	10, дксн	130	238	1,78	6,0	13,0***	6,0
4	0,5088	0	13, дмфд	133	238	1,79	10,2	1,0	4,0
5	0,5095	0,5	13, э. сп.	133	133	1,00	9,5	0,3	4,2
6	0,5095	0,5	13, э. сп.	133	133	1,00	9,4	0,3	4,0
7	0,5114	1,0	13, э. сп.	133	133	1,00	10,6	0,3	3,5
8	0,5006	0,5	6, м. сп.	130	130	1,00	7,2	0,3	5,2
9	0,5006	5,0	6, м. сп.	130	130	1,00	—	0,0	12,0
10	2,6149	5,0	6, м. сп.	693	741	1,06	—	0,0	175
11	0,5075	5,0	пир.	132	142	1,08	—	0,0	12,0
12	2,2629	5,0	пир.	590	630	1,06	—	0,2	109
3****	0,5083	0	25, э. сп.	133	234	1,76	5,0	13***	7,2
4****	0,5114	1,0	25, э. сп.	133	137	1,03	—	0,0	11,7
5****	0,5006	0,5	6, м. сп.	130	133	1,02	—	0,0	19,5

* Э. сп. — этиловый спирт, м. сп. — метиловый спирт, дксн — диоксан, дмфд — диэтилформамид, пир. — пиридин.

** Считая на полугидрирование.

*** Скорость поглощения водорода в точке максимума.

**** В присутствии бутандиола.

амида второй моля водорода, в отличие от реакции в спирте и диоксане, поглощается не с большей, а с значительно меньшей скоростью, чем первый (опыт № 4).

Последующие опыты проводились в спиртовом растворе в присутствии пиридина. Катализатор промывался спиртом, донасыщался водородом, встряхивался со смесью спирта и пиридина; затем вносилась навеска бутиндиола в спирте и начиналось гидрирование. Оказалось, что в случае небольших концентраций пиридина (4—8%) последовательность гидрирования $C\equiv C$ - и $C=C$ -связей также легко фиксируется кинетически, так как на кривой поглощения водорода исчезает максимум. Из опытов №№ 5—7 и рис. 2 видно, что в присутствии 0,5—1 мл пиридина скорость поглощения первого моля водорода не уменьшилась, а второго — сильно снизилась.

В опытах с увеличенной концентрацией пиридина в метаноле (опыты №№ 9 и 10) и в одном пиридине (опыты №№ 11 и 12) кривая гидрирования имеет ниспадающий характер (рис. 2); после поглощения одного моля водорода реакция прекращается и катализатор проявляет полную избирательность действия. Резко отличное влияние обработки катализатора небольшими количествами пиридина в отношении скоростей поглощения первого и второго молей водорода также показывает, что на никелевом катализаторе бутиндиол гидрируется в две последовательные стадии. Пиридин, взятый в небольших концентрациях, не оказывает влияния на скорость присоединения водорода по ацетиленовой связи и сильно тормозит гидрирование этиленовой связи. Аналогичная избирательность действия наблюдалась в присутствии пиперидина и хинолина.

По-видимому, адсорбция на никелевом катализаторе участвующих в процессе компонентов убывает в ряду: бутиндиол > пиридин > бутендиол. Адсорбционное равновесие достигается быстро, так как увеличение продолжительности предварительной обработки катализатора пиридином с 10 мин. (опыт № 5) до 20 мин. (опыт № 6) и до 1 часа (опыт № 7) не влияет на скорость поглощения второго моля водорода. Бутендиол может адсорбцион-

но вытесняться и бутандиолом, так как в опытах №№ 14 и 15 с небольшими концентрациями пиридина в спирте в присутствии бутандиола (0,51 г) поглощается только 1 моль водорода. В опытах №№ 5—8 при сходных условиях в отсутствие бутандиола наблюдалось поглощение второго моля водорода, хотя и с небольшой скоростью.

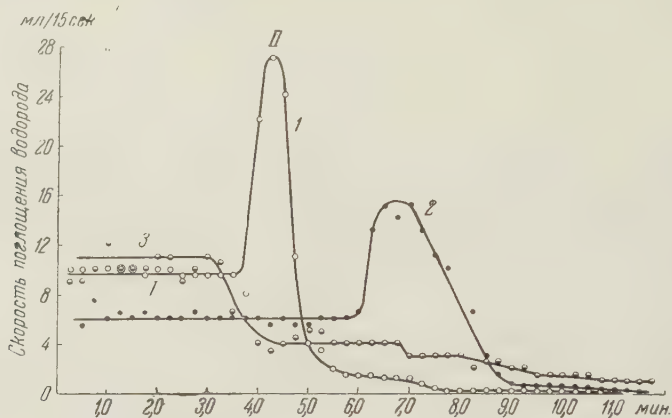


Рис. 1. Гидрирование бутиндиола в метиловом спирте (1), в диоксане (2) и в диметилформамиде (3)

Как видно из табл. 1, при увеличении концентрации пиридина в спирте (опыты №№ 9 и 10) и в одном пиридине (опыты №№ 11 и 12) реакция полугидрирования протекает очень медленно. С целью ускорения процесса

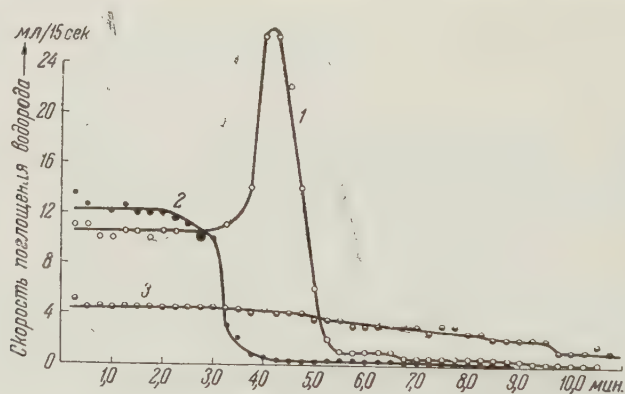


Рис. 2. Гидрирование бутиндиола в этиловом спирте (1), в этиловом спирте + 0,5 мл пиридина (2) и в пиридине (3)

были проведены опыты при 15 атм. водорода. Как и ожидалось, реакция и при давлении водорода в присутствии пиридина протекает избирательно и значительно быстрее.

Катализаторы опытов с увеличенными навесками бутиндиола, проведенных при нормальном и повышенном давлениях, разгонялись в вакууме. После отгонки растворителя, при 110—111° и 6,5 мм, легко отгонялся бутендиол с n_D^{21} 1,4770—1,4778. Литературные данные для бутендиола: т. кип. 135°/13 мм; n_D^{20} 1,4780^(3, 4). 0,53 г полученного бутендиола были прогидрированы на скелетном никеле при 20°. Расход водорода соответствовал теоретическому.

Результаты нашей работы показывают, что при гидрировании бутин-2-диола-1,4 на скелетном никелевом катализаторе в спирте или в диоксане

второй моль водорода поглощается с значительно большей скоростью, чем первый. Небольшие количества пиридина не оказывают влияния на скорость реакции в первой стадии и резко тормозят ее во второй стадии. Продукт олугидрирования в присутствии пиридина представляет собой бутендиол. Полученные данные указывают на ступенчатый характер гидрирования утиндиола и избирательность действия скелетного никеля в присутствии пиридина как при нормальном, так и при повышенном давлении водорода.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Рерре et al., *Lieb. Ann.*, **596**, 39 (1955). ² О. Нечт, *Химия ацетилена*, *ИЛ*, 1954, стр. 280. ³ R. Romanhet, Ch. Dufraisse, *C. R.*, **236**, 1044 (1953).
И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Л. П. Баденкова, Б. В. Лопанин, *ЖОХ*, **28**, 1132 (1952). ⁵ Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 1502.

Н. И. ШЕВЕРДИНА, Л. В. АБРАМОВА и
член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СМЕШАННЫЕ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Более ста лет ⁽¹⁾ известны в индивидуальном состоянии соединения цинка формулы R_2Zn (R — алкил), однако несмотря на такую значительную давность исследований, до сих пор не были выделены в изолированном кристаллическом состоянии смешанные цинкорганические соединения $RZnX$, хотя многочисленные синтезы были успешно проведены с их растворами ⁽²⁾.

Представляется удивительным то обстоятельство, что многие исследователи, имея дело с твердыми цинкорганическими соединениями в качестве промежуточной стадии при получении цинкдиалкилов, не охарактеризовали их путем выделения в чистом виде и путем анализа, следовательно, не доказали их состава.

В 1903 г. Гвоздов ⁽³⁾, имея в руках кристаллическое соединение, полученное из йодистого этила и цинка, сделал попытку кристаллизации его из йодистого этила как растворителя, но не анализировал вещества и не придал ему никакой определенной формулы. Блэз ⁽²⁾ при действии на бромистый арилмагний бромистого цинка выделил сложное соединение, включающее в молекулу атомы двух металлов — цинка и магния. Наконец, в последнее время Гэррет и сотр. ⁽⁴⁾ исследовали систему диэтилцинк — бромистый цинк в гексане, но без изолирования какого-либо соединения.

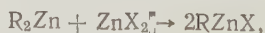
Занимаясь систематически вопросом об индивидуальных кристаллических металлоорганических соединениях металлов 1 — 3-й групп периодической системы и их комплексах, мы поставили своей задачей изолировать в виде комплексов с эфиром или диоксаном смешанные цинкорганические соединения алифатического и ароматического рядов и доказать их состав.

Нам представлялись, в основном, три пути синтеза такого рода соединений: 1) прямое действие цинка на галоидные алкилы, 2) действие галоидных солей цинка на магнийорганические соединения и 3) диспропорционирование путем действия галоидных солей цинка на цинкдиалкилы или цинкдиарилы.

Первый путь, как известно, приложим только к алифатическим галоидопроизводным, а из них — только к йодидам. (Реакция металлического цинка со смесью бромистых и йодистых алкилов по Ноллеру ⁽⁵⁾ неприемлема, так как может привести к смесям $RZnX$ с различным галоидом.)

Второй путь (по Блэзу ⁽²⁾) приводит, как уже отмечено, при выделении к веществу, содержащему одновременно Mg и Zn .

Нам представлялось целесообразным применение реакции диспропорционирования:



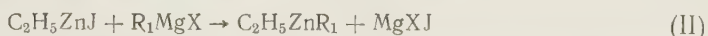
так как она не ограничивала нас ни в выборе радикала (алкил или арил), ни в выборе любого галоида.

Как нами показано в настоящем исследовании, при растворении R_2Zn в эфире и добавлении эквивалентного (уравнение (I)) количества раствора галоидного цинка в том же растворителе имеет место образование смешанного цинкорганического соединения $RZnX$. Для выделения его из раствора в виде соединения определенной формулы мы воспользовались прибавлением диоксана и получили кристаллический комплекс $RZnX \cdot C_4H_8O_2$.

Для целей идентификации то же самое соединение было получено нами путем прямого действия галоидного алкила на цинк, обработкой твердого вещества эфиром и осаждения эфирного раствора диоксаном.

Вместе с тем, в ароматическом ряду при сливании при комнатной температуре эфирных растворов, например дифенилцинка и эквивалентного количества йодистого цинка, и дальнейшем концентрировании раствора нами были изолированы кристаллические смешанные цинкоорганические соединения в комплексе, например с эфиром, отвечающие по анализу составу $ArZnX \cdot (C_2H_5)_2O$.

Что касается строения впервые нами полученных смешанных цинкоорганических соединений определенного состава, то можно констатировать, во-первых, что кристаллические комплексы, полученные нами путем диспропорционирования или прямой реакцией между цинком и йодистым этилом, идентичны; во-вторых (по Краузе и Фромму ⁽⁶⁾), действие на раствор цинкорганического соединения (полученного из йодистого этила и цинка) гриньярова реактива, приводит к несимметрическому $RZnR_1$:



и тем самым косвенно указывает на состав исходного цинкорганического компонента, как на $RZnX$ *.

Изолированные нами смешанные цинкоорганические соединения представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в эфире, диоксане, уксусноэтиловом эфире, нерастворимые в бензоле, гексане, четыреххлористом углероде, хлороформе и бурно реагирующие, например, со спиртом или водой, не самовоспламеняющиеся на воздухе и вполне устойчивые при хранении в запаянных сосудах в атмосфере сухого инертного газа. Этим веществам не присущи определенные температуры плавления (разложение).

Эти кристаллические вещества реагируют с галоидными ацилами с образованием соответствующих кетонов.



Экспериментальная часть

Все описанные ниже опыты проводились в среде сухого азота или аргона в аппаратуре, ранее разработанной в нашей лаборатории при исследованиях в области литийорганических соединений ⁽⁷⁾.

Хлористый и бромистый цинк обезвоживались путем перегонки из кварцевой реторты. Безводный йодистый цинк получался, как описано в литературе.

Диоксан (везде подразумевается 1,4-диоксан) и эфир были высушены, как обычно, над натрием.

Смешанное цинкоорганическое соединение $C_2H_5ZnJ \cdot C_4H_8O_2$ из диэтилцинка и йодистого цинка. Смешивают растворы 2 г (1 моль) диэтилцинка в 15 мл эфира и 5 г (1 моль) йодистого цинка в 20 мл того же растворителя. При прибавлении 10 мл диоксана выпадает белый кристаллический осадок, который отсасывают,

* Другая возможность — это придать полученным цинкоорганическим соединениям, по аналогии с изученными одним из нас и Т. В. Талалаевой ⁽⁷⁾ литийорганическими тройными комплексами, формулу тройного комплекса $R_2Zn \cdot ZnX_2 \cdot 2C_4H_8O_2$ (соответственно эфир). (Ср. также ⁽⁴⁾)

промывают холодным петролейным эфиром и сушат в вакууме. Получено 7,7 г вещества (выход 80,0% теории).

Полученный комплекс по свойствам аналогичен комплексу, полученному из цинка и йодистого этила (см. следующий опыт).

Найдено % : Zn 21,60; 21,64; J 41,11; 40,83
 $C_6H_{13}ZnJO_2$. Вычислено % : Zn 21,15; J 41,04

Смешанное цинкорганическое соединение $C_2H_5ZnJ \cdot C_4H_8O_2$ из цинка и йодистого этила. 13 г сплава цинк-медь (8% меди) в виде опилок помещают в колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, приливают 15,6 г (1 моль) йодистого этила и нагревают реакционную смесь при энергичном перемешивании до температуры кипения йодистого этила. Через полтора часа начинается энергичная реакция, и вся реакционная смесь застывает в серую твердую массу, которую растворяют в 30 мл эфира и фильтруют под азотом через воронку со стеклянным фильтром № 4. К фильтрату добавляют 20 мл диоксана, при этом выпадает белый кристаллический осадок. Выпавший осадок отсасывают, промывают холодным петролейным эфиром и сушат в вакууме. Получено 25,1 г вещества (80,6% теории, считая на взятый йодистый этил).

Найдено % : Zn 21,25; 21,30; J 41,04; 41,30
 $C_6H_{13}ZnJO_2$. Вычислено % : Zn 21,15; J 41,04

Взаимодействие $C_2H_5ZnJ \cdot C_4H_8O_2$ и хлористого бензоила. Взвесь 8 г $C_2H_5ZnJ \cdot C_4H_8O_2$ (1 моль) в 10 мл сухого толуола помещают в колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником. При наружном охлаждении до 5° прикапывают 2,4 г хлористого бензоила (0,66 моля); при этом заметного повышения температуры не наблюдается. Снимают охлаждение и перемешивают при комнатной температуре до исчезновения запаха хлористого бензоила (около получаса). После разложения водой отделяют толуольный слой, водный слой экстрагируют толуолом. Толуольный раствор промывают водой, разбавленным аммиаком, еще раз водой и сушат над прокаленным поташом. Отгоняют толуол и получают 0,72 г вещества с температурой кипения 215° (температура кипения этилфенилкетона 218°). Выход 31,3% (считая на взятый хлористый бензоил).

Смешанное цинкорганическое соединение $n\text{-}C_6H_5C_6H_4ZnBr \cdot (C_2H_5)_2O$ из n -толилцинка и бромистого цинка. Смешивают растворы 1,5 г (1 моль) ди- n -толилцинка в 10 мл эфира и 1,3 г (0,95 моля) бромистого цинка в таком же объеме того же растворителя (при смешении — легкое помутнение). После отгонки в вакууме одной трети растворителя выпавший белый кристаллический осадок отсасывают и сушат в вакууме. Получено 2,6 г вещества (выход 72,5 % теории).

Найдено % : Zn 21,20; 21,44; Br 25,76; 26,05
 $C_{11}H_{17}ZnBrO$. Вычислено % : Zn 21,08; Br 25,74

Смешанное цинкорганическое соединение $C_6H_5ZnJ \cdot (C_2H_5)_2O$ из дифенилцинка и йодистого цинка. Смешивают растворы 1,1 г (1 моль) дифенилцинка в 10 мл эфира и 1,55 г (1 моль) йодистого цинка в 10 мл того же растворителя и оставляют стоять в течение нескольких часов (при сливании растворов легкое помутнение, которое исчезает при стоянии). После отгонки в вакууме значительной части растворителя выпавший белый кристаллический осадок отсасывают и сушат в токе азота. Получено 2,6 г вещества (выход 79,0% теории).

Найдено % : Zn 18,63; 19,16; J 36,67; 37,03
 $C_{10}H_{15}ZnJO$. Вычислено % : Zn 19,05; J 36,97

Взаимодействие $C_6H_5ZnJ \cdot (C_2H_5)_2O$ и хлористого бензоила. Взвесъ 11,3 г $C_6H_5ZnJ \cdot (C_2H_5)_2O$ (1 моль) в 30 мл сухого толуола помещают в колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником. При наружном охлаждении (лед) прикапывают 3 г (0,66 моля) хлористого бензоила с таким расчетом, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5° , по окончании прибавления реакционную смесь перемешивают в течение часа без охлаждения. После разложения водой толуольный слой отделяют и обрабатывают как обычно. Толуол отгоняют и получают 2,8 г вещества с температурой плавления $42-44^\circ$ (без кристаллизации; т. пл. бензофенона 48°). Выход 72% от теории, считая на взятый хлористый бензоил.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
20 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Frankland, Chem. Ann., **71**, 171 (1849). ² E. Blaise, Bull. Soc. Chim., (4), **9**, I—XXVI (1911). ³ С. Гвоздов, ЖРФХО, **35**, 340 (1903). ⁴ A. B. Garrett, A. Sweet et al., Rec. Chem. Progr., **13**, 155 (1952). ⁵ C. R. Noller, J. Am. Chem. Soc., **51**, 594 (1929). ⁶ E. Krause, W. Fromm, Ber., **59**, 931 (1926). ⁷ Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ЖОХ, **13**, 392 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 126, 289; ДАН, **77**, 621 (1951); **104**, 260 (1955); **109**, 101 (1956).

Э. Х. ЕНИКЕЕВ, Л. Я. МАРГОЛИС и
член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

ЗАРЯЖЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

Для понимания механизма многих поверхностных процессов существенно знать электрическое состояние адсорбированной молекулы. Имеется ряд работ, указывающих на заряджение поверхности полупроводника при адсорбции различных веществ (^{1,2}), однако почти нет данных о влиянии типа связи адсорбируемой молекулы с поверхностью полупроводника на характер заряджения. Чувствительным методом обнаружения поверхностного заряда является измерение работы выхода (³).

Для изучения связи заряджения поверхности с адсорбцией был выбран метод вибрирующего конденсатора (⁴). Неподвижной пластиной конденсатора служил исследуемый порошкообразный полупроводник, а вибрирующей — золотая пластинка. Точность отсчета составляла около 0,01 в. Исследовалась адсорбция O₂, H₂, CO, CO₂, C₃H₈ и паров изопропилового спирта на ZnO, V₂O₅, CuO и NiO, из которых первые два электронные, а последние два дырочные полупроводники. Заполнение θ поверхности адсорбтивом определялось независимо от измерений V_K манометрически. В разных опытах θ лежало в пределах от 0,001 до 0,5—0,7. Образцы прогревались (250—400°) при непрерывной откачке до вакуума $\sim 10^{-6}$ мм.

На рис. 1 приведена зависимость контактного потенциала V_K NiO от длительности тренировки образца, ранее находившегося в атмосфере кислорода. Сильное уменьшение работы выхода, по-видимому, обусловлено десорбцией кислорода с поверхности катализатора.

Такая высокая чувствительность V_K к кислороду на поверхности окисных полупроводников указывает, что сравнивать полупроводники, ранее находившиеся в атмосфере O₂, по работам выхода возможно лишь для образцов, обработанных строго одинаковым образом.

После достижения при тренировке приблизительно постоянного для данного полупроводника значения контактного потенциала исследовалась адсорбция различных газов и паров при комнатной и повышенных температурах.

Таблица 1

Знак заряда поверхности полупроводника при адсорбции газов

Полупровод- ник	Адсорбтив				
	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	C ₃ H ₈
CuO	—	не адс.	+	нет измен.	+
NiO	—	не адс.	+	нет измен.	+
V ₂ O ₅	—	+	+	нет измен.	+
ZnO	—	не адс.	не адс.	нет измен.	нет измен.

В табл. 1 приведены данные по заряджению поверхности окисных полупроводников при адсорбции газов (при 20°). Все газы, кроме кислорода,

адсорбируясь, либо уменьшают работу выхода, т. е. являются донорами электронов⁽⁵⁾ независимо от типа полупроводника (инверсии знака заряда при адсорбции на *n*- и *p*-проводниках нами не было обнаружено), либо не изменяют работы выхода (CO_2 , C_3H_6 на ZnO). Следует отметить, что в этом случае адсорбция протекает очень быстро, а при 80° происходит почти полная десорбция этих газов; вероятно, в этом случае имеет место физическая адсорбция.

Подтверждение этого вывода мы находим при адсорбции C_3H_6 на CuO (рис. 2). В этом случае мы наблюдаем также быструю обратимую адсорб-

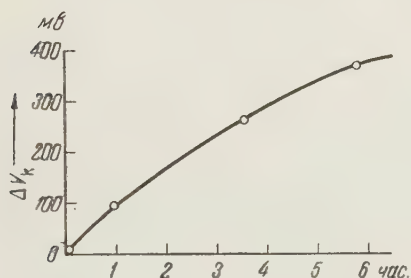


Рис. 1. Зависимость контактного потенциала V_k от длительности тренировки образца

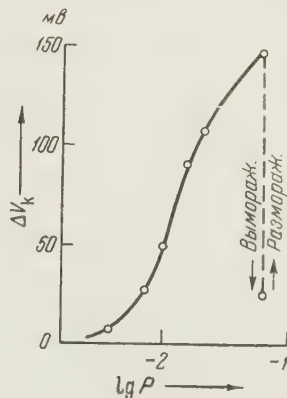


Рис. 2. Заряжение поверхности при адсорбции C_3H_6 на CuO (80°)

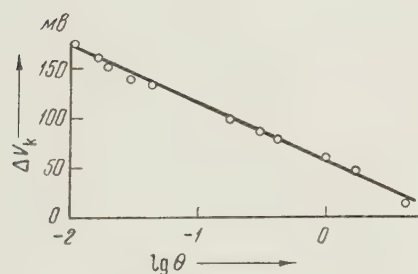


Рис. 3. Зависимость контактного потенциала V_k от заполнения поверхности θ

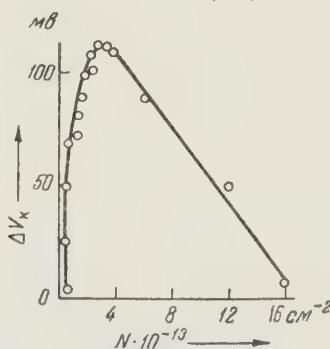


Рис. 4. Изменение контактного потенциала ZnO при адсорбции изопропилового спирта (20°)

цию, но уже при более высоких температурах ($50 - 120^\circ$), что, по-видимому, указывает на химический характер процесса. Работа выхода при этом резко падает.

Кислород, адсорбируясь прочно и необратимо на NiO (20°), еще более резко изменяет (увеличивает) работу выхода (рис. 3).

Своеобразная картина наблюдается при адсорбции паров изопропилового спирта на ZnO при 20° (рис. 4). Значение контактного потенциала проходит через максимум (работа выхода через минимум) при заполнении спиртом 10% поверхности адсорбента. В левой части кривой, соответствующей прочной необратимой химической адсорбции спирта, работа выхода падает, а в правой части, где адсорбция слабая и обратимая, работа выхода увеличивается. При повышении температуры происходит десорбция слабо связанной части спирта и при 80° на кривой $V_k(\theta)$ (θ — заполнение поверхности) остается только прочно адсорбированный спирт (левая часть кривой). Таким образом, слабая обратимая сорбция углекислого газа и пропилена на

ZnO при 20° не вызывает изменения работы выхода, а такая же адсорбция изопропилового спирта (правая ветвь кривой рис. 4) увеличивает ее. При этом, как показывают измерения электропроводности, проведенные Г. М. Жабровой на тех же образцах, слабая и обратимо адсорбированная часть спирта не вызывает заряжения поверхности.

Изменение работы выхода в этом случае, вероятно, можно объяснить дипольным характером адсорбируемой молекулы спирта, в отличие от симметричных молекул CO₂ и C₃H₆. Действительно, оценка величины диполя по рис. 4 дает значение $3 \cdot 10^{-8}$ см, что не очень далеко от табличных данных ($1,38 \cdot 10^{-8}$ см).

Таким образом, измерения контактной разности потенциалов являются перспективным методом изучения характера связи адсорбируемой молекулы с поверхностью полупроводника.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
14 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Aigrain, C. Dugas, Zs. Elektrochem., **56**, 363 (1952); I. E. Germain, C. R., **236**, 238, 345 (1954). ² H. I. Engel, K. Hauffe, Zs. Elektrochem., **57**, 762 (1953); H. I. Engel, Halbleiter Probleme, № 1, 249 (1954); Ф. Ф. Волькенштейн, Вестн. Московск. ун-в., **12**, 79 (1957). ³ В. И. Ляшенко, И. И. Степко, Проблемы кинетики и катализа, **8**, 180 (1955). ⁴ S. Rosenfield, W. M. Hoskins, Rev. Sci. Instr., **16**, 343 (1954). ⁵ В. И. Ляшенко, Диссертация, Киев, 1955.

Е. А. ЕФИМОВ и И. Г. ЕРУСАЛИМЧИК

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА КРЕМНИЕВОМ КАТОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 IX 1958)

Как было показано в ряде работ (¹⁻⁵), кинетика электрохимических реакций на германиевом электроде отличается рядом специфических особенностей, обусловленных полупроводниковой природой электрода. В связи с этим представлялось интересным установить, в какой мере эти особенности могут проявляться для другого полупроводникового материала — кремния, тем более, что в литературе не имеется работ, посвященных этому вопросу.

В настоящей работе методом поляризационных измерений изучались процессы электролитического выделения водорода и восстановления феррицианида калия на монокристаллическом кремнии *p*- и *n*-типа, ориентированном по 111, в интервале плотностей тока 10^{-6} — 10^{-1} а/см² при $t = 20^\circ$. Методика поляризационных измерений, конструкция электрода и электролизера идентичны описанным в работе (⁶). Омические контакты с кремнием создавались с помощью электролитического нанесения родия. Перед каждым опытом электрод обрабатывался в смеси HF : HNO₃ (1 : 2) и далее в 42% HF. Предварительная обработка кремния в кипящей KOH (5—10%) давала идентичные результаты. В качестве электрода сравнения в кислых растворах использовался водородный электрод, а в щелочных растворах — насыщенный каломельный полуэлемент.

На рис. 1 показана зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока в 2 *N* H₂SO₄ на кремнии *p*- и *n*-типа с различным удельным сопротивлением и временем жизни неосновных носителей тока 30—40 мсек. Все кривые практически совпадают в интервале плотностей тока 10^{-6} — 10^{-4} а/см² и имеют коэффициент наклона $b = 0,18$. При более высоких плотностях тока наблюдается их расхождение. Аналогичный характер кривых имеет место в 1 *N* KOH (рис. 2). Все кривые рис. 1 и 2 получены при полном затемнении электролизера. При освещении электрода из кремния *p*-типа ($\rho = 10$ ом·см) 200-свечной лампой накаливания потенциал его смещался на 100—200 мв в более положительную сторону во всем исследуемом интервале плотностей тока. На кремнии *n*-типа подобного явления не наблюдалось. Таким образом, ход кривых перенапряжения водорода для кремния резко отличается от аналогичных кривых для германия (⁶), где величина перенапряжения водорода не зависела от типа проводимости электрода.

В соответствии с Браттайном и Гарретом (¹) можно предположить, что расхождение кривых рис. 1 обусловлено затруднениями диффузии неосновных носителей тока — электронов из глубины полупроводника *p*-типа к его поверхности. Однако такое объяснение вряд ли будет соответствовать действительности. В самом деле, если изгиб кривой I при $I \approx 10^{-4}$ а/см² вызывается появлением предельного тока диффузии электронов, то трудно допустить, что это же явление наступает при $I \approx 10^{-3}$ а/см² в кремнии *n*-типа, где электроны являются основными носителями тока. Кроме того, если бы затруднения в диффузии электронов в кремнии играли действительно

решающую роль, то расхождение кривых 3 и 4 было бы выражено значительно резче и они не располагались бы вблизи кривой 1.

По нашему мнению, различие кривых рис. 1 не связано с лимитирующим влиянием типа проводимости кремния на перенапряжение водорода, а с омическим падением напряжения в обедненном слое полупроводника, ко-

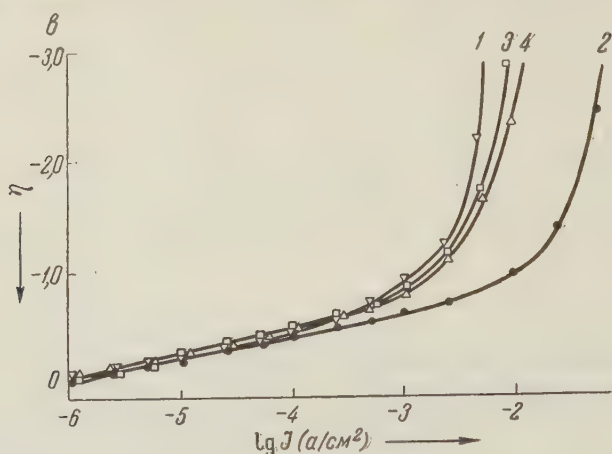


Рис. 1. Перенапряжение водорода на кремнии в 2N H₂SO₄.
1 — p-тип, $\rho = 10$ ом·см; 2 — n-тип, $\rho = 10$ ом·см;
3 — p-тип, $\rho = 25$ ом·см; 4 — n-тип, $\rho = 25$ ом·см

торое включается в измеряемую величину перенапряжения. Для подтверждения этого предположения нами была измерена дифференциальная емкость кремниевого электрода на частоте 200 гц (рис. 3). Согласно расчетам Боненкампа и Энгелла ⁽⁵⁾ в достаточно концентрированных растворах

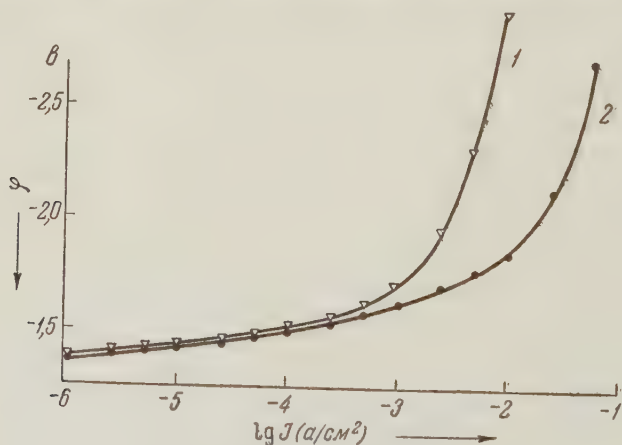


Рис. 2. Потенциал кремниевого катода в 1N KOH (против каломельного электрода). 1 — p-тип, $\rho = 10$ ом·см;
2 — n-тип, $\rho = 10$ ом·см

электролитов величина емкости полупроводникового электрода обуславливается шириной обедненного слоя в полупроводнике, а не электрохимическими процессами. Тогда применительно к нашим результатам (рис. 3) максимальной шириной обедненного слоя, а следовательно, и наибольшим омическим падением напряжения должен обладать кремний p-типа с $\rho = 10$ ом·см. Близко к нему располагаются материалы p- и n-типа с $\rho = 25$ ом·см. Во всех четырех случаях максимальная емкость и, следовательно,

но, наименьшие значения ширины обедненного слоя и падения напряжения в нем наблюдаются на кремнии n -типа с $\rho = 10 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Расположение кривых рис. 1 находится в полном согласии с данным объяснением.

В свете этих предположений становится понятным отсутствие резкого изгиба кривых $\eta = \lg I$ для германия ⁽⁶⁾ при $I < 10^{-1} \text{ а/см}^2$. Измеренная нами для данных условий емкость германиевого электрода с $\rho = 1 \text{ ом} \cdot \text{см}$ составляет 10—90 мф/см². Она гораздо выше, чем емкость кремниевого электрода (рис. 3). Поэтому можно ожидать, что искажение кривой $\eta - \lg I$ из-за омического падения напряжения в обедненном слое будет иметь место при более высоких плотностях тока. Проведенные дополнительные опыты показали, что такое искажение действительно наблюдается на германии при $\sim 3 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$.

Снижение перенапряжения водорода на кремнии p -типа на 100—200 мв под действием света свидетельствует о том, что все же имеются некоторые затруднения при доставке электронов из глубины полупроводника к его поверхности. Однако это явление не является основной причиной перенапряжения водорода. По-видимому, кинетика выделения водорода на кремнии, как и на германии, лимитируется в основном процессами, происходящими в двойном электрическом слое, а не в глубине полупроводника. По-

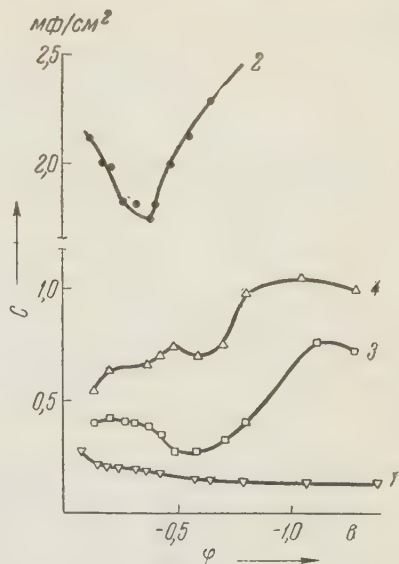


Рис. 3. Емкость кремниевого электрода в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$. 1 — p -тип, $\rho = 10 \text{ ом} \cdot \text{см}$; 2 — n -тип, $\rho = 10 \text{ ом} \cdot \text{см}$; 3 — p -тип, $\rho = 25 \text{ ом} \cdot \text{см}$; 4 — n -тип, $\rho = 25 \text{ ом} \cdot \text{см}$

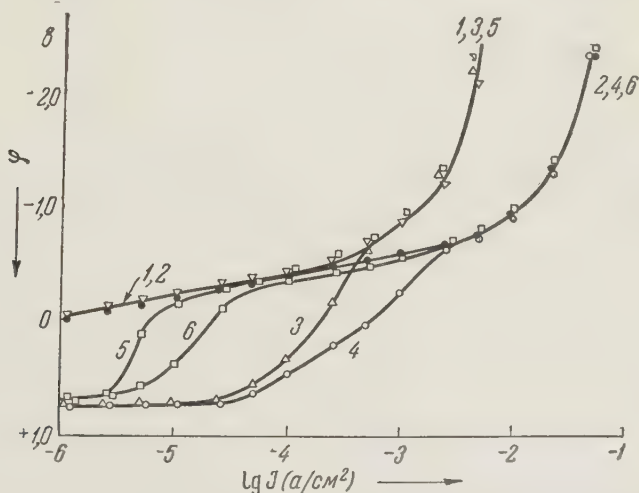


Рис. 4. Поляризация кремниевого катода при восстановлении феррицианида калия. 1 — p -тип в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$; 2 — n -тип в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$; 3 — p -тип в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ г/л } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 4 — n -тип в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ г/л } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 5 — p -тип в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ г/л } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 6 — n -тип в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ г/л } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

лученное нами высокое значение коэффициента $b = 0,18$ в очевидно связано с некоторой окисленностью поверхности электрода при небольших отрицательных потенциалах.

Для того чтобы выяснить влияние типа проводимости кремниевого катода на протекание другой электрохимической реакции, нами были сняты поляризационные кривые для процесса восстановления $K_3Fe(CN)_6$ (рис. 4). Как видно из рис. 4, кинетика реакции восстановления феррицианида зависит не только от концентрации этих ионов в растворе, но и от полупроводниковой природы катода, причем эта последняя оказывает гораздо большее влияние, чем в случае выделения водорода. При освещении электрода *p*-типа кривая 3 значительно приближается к кривой 4. Это свидетельствует о том, что расхождение кривых 3 и 4, 5 и 6 вызвано нехваткой электронов на поверхности кремния *p*-типа.

Таким образом, проведенные опыты показывают, что влияние полупроводниковых свойств катода на кинетику электрохимических реакций проявляется по-разному для различных реакций. Так, тип проводимости полупроводника, не влияя на процесс выделения водорода на германии (⁶), в то же время оказывает некоторое действие на этот же процесс на кремнии и заметно сказывается при реакции восстановления феррицианида.

По-видимому, чем меньше электрохимическая поляризация катодной реакции, тем более заметно влияние полупроводниковых свойств материала электрода.

Поступило
10 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Brattain, C. Garrett, Bell. Syst. Techn. J., **34**, 129 (1955). ² D. Turner, J. Electrochem. Soc., **103**, 252 (1956). ³ H. Gerisher, F. Beck, Zs. Phys. Chem., **13**, 389 (1957). ⁴ Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **32**, 413 (1958) **32**, 1103 (1958). ⁵ R. Vohnenkamp, H. Engell, Zs. Elektrochem., **61**, 1184 (1957). ⁶ Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **32**, в. 9 (1958).

Ю. С. ЗУЕВ и А. З. БОРЩЕВСКАЯ

О ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ ДЕФОРМИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИХ КОРРОЗИОННОМ РАСТРЕСКИВАНИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 IX 1958)

Так называемое коррозионное растрескивание материалов под влиянием одновременного действия напряжения и адсорбционно-активной, а также химически-агрессивной среды представляет один из наиболее опасных видов разрушения. Роль поверхностно-активной среды в этом процессе впервые показана и широко исследована в работах П. А. Ребиндера и его

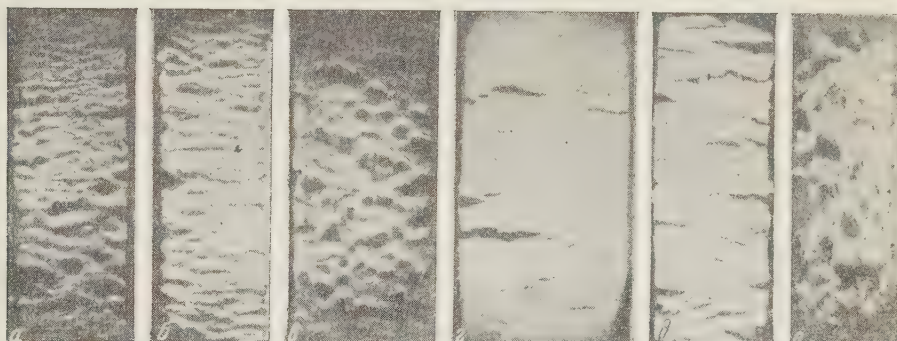


Рис. 1. Внешний вид резин после коррозионного растрескивания в различных средах. *а* — наирит, окислы азота; *б* — СКТ, HCl; *в* — бутил, HNO₃; *г* — тиокол, NaOH; *д* — СКС-30, O₃; *е* — СКС-50 К, CH₃COOH

школы (¹⁻³). Коррозионное растрескивание наблюдается на многих материалах (металлы (⁴), стекла (³), пластики (⁵)), в частности на резинах при действии озона (^{6,7}). Данная работа проводилась с целью обнаружения других случаев коррозионного растрескивания резин и определения роли в этом процессе химической активности агрессивного агента, его диффузионной и адсорбционной способности. Применялись образцы, имеющие после растяжения одинаковую толщину. Относительная погрешность в определении долговечности (τ) на 20 образцах равнялась 4%.

Анализ полученных результатов показывает, что растрескивание резин имеет место в тех случаях, когда их взаимодействие с агрессором сопровождается сильно выраженными деструктивными процессами элементов пространственной сетки. Известно, что такие процессы происходят при действии озона на ненасыщенные каучуки, при действии HCl и HF на полидиметилсилоксановый каучук (СКТ (⁸)); раствора Na₂S и HCl на тиокол, полученный из дихлорэтилформаль (⁹); HNO₃ на полиизобутилен (¹⁰) и, по-видимому, при действии кислот на вулканизаты из карбоксилсодержащих каучуков (¹¹). В соответствующих случаях, а также при действии окислов азота на полихлоропрен наблюдалось коррозионное растрескивание * деформированных резин с примерно одинаковой внешней картиной (рис. 1). С другой стороны, известно, что при действии на НК,

* Исключение составляет карбоксилатный дивинилнитрилакриловый вулканизат.

СКБ, СКС таких агентов, как Br_2 , HCl , происходят в основном реакции присоединения и замещения. На этих системах растрескивания не наблюдается ⁽⁶⁾.

Влияние деформации на время до разрыва. В системах СКТ — HCl (газ), полихлоропрен — окислы азота и карбоксилатный каучук — HCl (газ) (см. рис. 2) время до разрыва резины с ростом деформации проходит через минимум (область критической деформации $\epsilon_{\text{кр}}$) и при дальнейшем возрастании деформации увеличивается до определенного предела. Указанная зависимость наблюдалась ранее практически на всех каучуках при озонном растрескивании резины ^(12, 13). Более подробно исследовался вулканизат из карбоксилсодержащего каучука СК-1-30 (5 вес. ч. MgO и 2 вес. ч. стеарина на 100 вес. ч. каучука), на котором можно было проверить влияние агрессивных сред, действующих на различные элементы структуры (на двойные связи полимера действует озон и на поперечные связи — кислоты), а также влияние кислот, отличающихся константами диссоциации, диффузионной и адсорбционной способностью относительно полимера.

Сравнение величин $\epsilon_{\text{кр}}$ при действии разных агентов на резину из СК-1-30 (рис. 2) показало, что $\epsilon_{\text{кр}}$ при действии HCl или CH_3COOH сдвинута

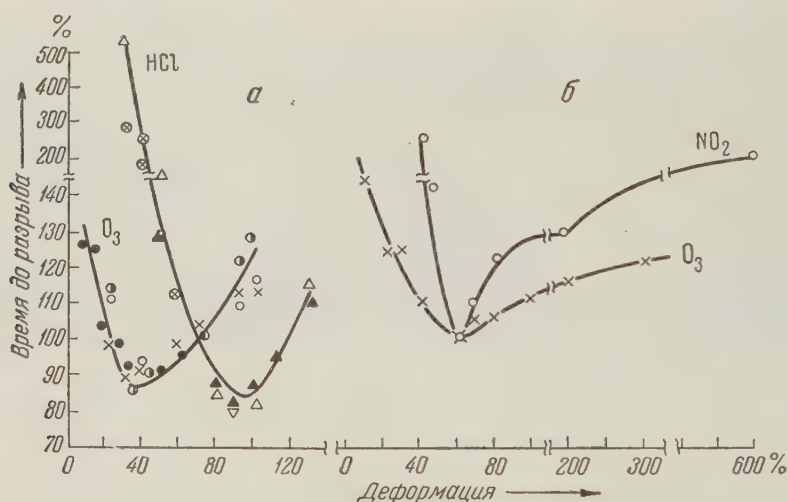


Рис. 2. а — зависимость времени до разрыва от деформации резины из СК-1-30 при действии O_3 и HCl , время выражено в процентах ко времени разрыва резины, растянутой на 70%; б — зависимость времени до разрыва резины из полихлоропрена от деформации при действии O_3 и NO_2 , время выражено в процентах ко времени разрыва резины, растянутой на 60%

в сторону деформаций больших (около 90%), чем при действии O_3 (40%). Учитывая предложенное нами объяснение явления критической деформации*, это обстоятельство указывает на то, что при разрыве поперечных связей (под влиянием HCl) имеет место дезориентация полимера в устье трещины большая, чем при деструкции молекулы по двойной связи под влиянием O_3 .

Влияние концентрации агрессивной среды на время до разрыва. Для вулканизата СК-1-30 в HCl и CH_3COOH эта зависимость такая же, как при озонном растрескивании резины ^(7, 14),

* Наличие $\epsilon_{\text{кр}}$ объясняется преобладанием (начиная с $\epsilon_{\text{кр}}$ и выше) процесса упрочнения резины под влиянием ее ориентации в устьях трещин над разрушающим действием напряжения ⁽¹²⁾.

т. е. $\tau = k\varepsilon^{-\alpha}$, причем положение $\varepsilon_{кр}$ не зависит от концентрации агрессивной среды, так же как это имеет место при действии озона (¹⁴).

Установленные закономерности по влиянию деформации и концентрации O_3 , а также сдвиг $\varepsilon_{кр}$ в область большей деформации при затруднении ориентации (^{12,13}) указывают на сходство процессов коррозионного растрескивания резин под влиянием различных агрессивных сред. Анализ экспериментальных данных указывает также на общность ряда закономерностей при коррозионном растрескивании и статической усталости резин, металлов и других тел (^{7,20}). Это выражается в сходстве временной зависимости прочности (при $\varepsilon < \varepsilon_{кр}$) (^{3,12,15-17}), кинетики разрушения (^{18,19}), а также концентрационной зависимости долговечности металлов (¹⁷) и резин (^{7,14}).

Влияние константы диссоциации кислот. Были опробованы две пары кислот с одинаковыми молекулярными весами (чтобы исключить влияние диффузии), но с разными константами диссоциации: α -хлоруксусная ($K = 14 \cdot 10^{-4}$) и изовалериановая ($K = 0,15 \cdot 10^{-4}$), пировиноградная ($K = 32 \cdot 10^{-4}$) и масляная ($K = 0,15 \cdot 10^{-4}$). Получены следующие значения времени до разрыва резин из СК-1-30: в растворах в C_2H_5OH 7 ммол/моль для α -хлоруксусной кислоты 12 мин., для изовалериановой кислоты 64 мин.; в растворах в $n-C_4H_9OH$ 28 ммол/моль для пировиноградной кислоты 65 мин., для масляной кислоты 115 мин. Уменьшение времени до разрыва образцов при увеличении константы диссоциации кислот несомненно указывает на то, что скорость коррозионного растрескивания увеличивается с ростом силы кислот.

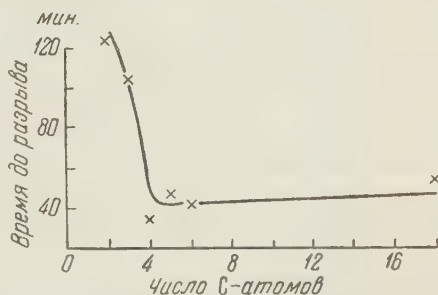


Рис. 3. Зависимость времени до разрыва резины из СК-1-30 в растворах кислот от числа углеродных атомов в молекуле кислоты

Таблица 1

Время до разрыва резин в растворах и парах кислот

Агрессивн. агент	Конц. агента (ммол/моль)	Время до разрыва (мин.)	
		в раство- рах	в газо- образн. фазе
Резина из СК-1-30			
HCl	1,9	> 2 сут.	40
HNO ₃	1,9	1 сут.	—
CH ₃ COOH	1,9	120	28
C ₃ H ₇ COOH	1,9	34	26
O ₃	1,9	—	1—2
HCl	19	228	—
HCl + аэрозоль OT	19	97	—
HNO ₃	19	11	—

Резина из СКТ

HCl | 2,4 | > 2 сут. | 20

новой и масляной кислотам; при переходе к следующим членам ряда τ остается практически постоянным. Учитывая, что константа диссоциации примерно одинакова у всех испытанных кислот ($K = 0,15 \cdot 10^{-4}$), а скорость диффузии уменьшается при переходе к высшим членам ряда, очевидно, что увеличение скорости процесса растрескивания можно объяснить только увеличением адсорбции кислот на резине и понижением за счет этого ее прочности (^{1,20}).

Относительная роль силы кислот и их адсорбционной (смачивающей) способности. Для выяснения этого вопроса были поставлены, с одной стороны, опыты в кислотах, сильно отличающихся химической активностью (уксусная и масляная сравнительно с соляной и азотной), с другой стороны, сравнительные опыты в парах кислот и в их водных растворах (табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что скорость растрескивания СК-1-30 в парах HCl больше, чем в парах уксусной и масляной кислот; в водном растворе масляной кислоты той же концентрации процесс идет с такой же скоростью, как и в парах; в растворе CH_3COOH заметно медленнее, чем в ее парах, а в растворе HCl наблюдается резко замедление по сравнению с парами HCl. Полученные результаты можно объяснить тем, что вода, гидратируя кислоты, затрудняет их адсорбцию на поверхности резины. Особенно сильна гидратация HCl, поэтому, несмотря на значительно большую активность этой кислоты, она действует с меньшей скоростью, чем уксусная кислота. Введение смачивателя — 1% аэрозоля ОТ (диоктилсульфосукцинат Na) усиливает действие HCl. В газовой фазе, где фактор гидратации отсутствует, HCl оказывается более агрессивной, чем в водном растворе, и более агрессивной, чем уксусная кислота, а кислоты равной силы — уксусная и масляная — показывают и равную активность в этих условиях.

Большая скорость взаимодействия СК-1-30 с HNO_3 , чем с HCl, может быть объяснена тем, что вследствие окислительного действия резина гидрофилизуется и значительно легче смачивается. Таким образом, по убывающей скорости коррозионного растрескивания кислоты в водных растворах можно расположить в следующий ряд: масляная > уксусная >> азотная > > соляная; в воздухе пары кислот дают другой ряд: соляная > уксусная, масляная.

Таким образом, скорость процесса коррозионного растрескивания резин определяется, помимо величины напряжения и концентрации агрессивной среды, активностью агрессора и его адсорбционной способностью

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
4 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, 1947, стр. 531; ЖТФ, 2, № 7—8 (1932).
- ² В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, 1951.
- ³ М. С. Асланова, ДАН, 95, № 6 (1954). ⁴ Г. А. Шварц, М. М. Кристаль, Коррозия химической аппаратуры, М., 1958. ⁵ E. E. Ziegler, Mater. and Methods, 39, № 6, 93 (1954). ⁶ Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, ДАН, 89, № 2, 325 (1953). ⁷ Ю. С. Зуев, ДАН, 93, № 3, 483 (1953). ⁸ К. А. Андрианов, Кремний-органические соединения, М., 1955. ⁹ Н. П. Апухтина, Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новоселов, Каучук и резина, № 6, 7 (1957). ¹⁰ И. Д. Захаров, С. А. Павлов, Научн. тр. Моск. технол. инст. легкой пром., 1, 1 (1955).
- ¹¹ Б. А. Долгопосок, Е. Н. Тинякова и др., Каучук и резина, № 3, 11 (1957). ¹² Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, ДАН, 116, № 5 (1957).
- ¹³ Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, ЖФХ, 31, 2586 (1957). ¹⁴ Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Тр. Научно-иссл. инст. резин. пром., сборн. 6 (1959).
- ¹⁵ С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулаев, ЖТФ, 23, № 10 (1953). ¹⁶ Г. М. Бартенева, Усп. хим., 24, в. 7, 815 (1955). ¹⁷ K. Matthes, Zs. Metallkunde, 47, 37 (1956). ¹⁸ Ф. Ф. Ажогин, Сборн. Коррозия и защита металлов, М., 1957, стр. 98.
- ¹⁹ Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, ЖФХ, 32, № 7, 1457 (1958).
- ²⁰ П. А. Ребиндер, при участии М. Е. Липец, М. М. Римской, А. Б. Таубмана, Физико-химия флотационных процессов, 1933.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КИСЕЛЕВ, Н. В. КОВАЛЕВА, А. Я. КОРОЛЕВ и К. Д. ЩЕРБАКОВА *

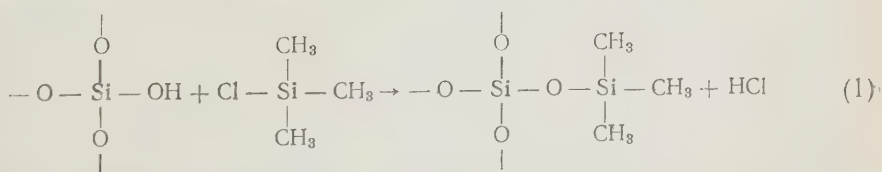
ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 6 IX 1958)

Изменение и улучшение адсорбционных свойств адсорбентов до недавнего времени производилось в основном путем увеличения пористости, т. е. путем геометрического модифицирования их структуры. Этот путь завершился созданием высокоактивных углей, ксерогелей и пористых кристаллов (молекулярных сит). В последнее время становится ясным, что весьма резкое изменение свойств адсорбентов можно произвести путем химического модифицирования их поверхностей (^{1,2}). Природа поверхности оказывает существенное влияние не только на поведение адсорбентов и катализаторов, но и определяет часто и основные физико-механические свойства многих материалов, таких, как наполненные резины и пластики, лакокрасочные материалы, консистентные смазки и многие другие. Работы в области химии поверхностей ограничивались главным образом исследованием существующих природных или искусственных адсорбентов и проведением на их поверхности простейших реакций, например, дегидратации (¹). Необходимо регулировать свойства адсорбентов путем проведения самых разнообразных химических реакций на поверхности и создавать таким образом дисперсные и другие материалы с заданными свойствами.

В данном сообщении рассматривается химическое модифицирование и изменение адсорбционных свойств кремнезёмов и графитовых тел. В последние годы на кремнезёмах проводились реакции алкоксилирования и, в частности, метоксилирования (³⁻¹¹), хлорирования (⁸), фторирования (^{12,13}) и реакции с алкилхлорсиланами (¹⁴⁻¹⁷). Имеются также указания на изменение поверхностных свойств углеродистой сажи при химической обработке (¹⁸), в частности при обработке ее окислителями в водной среде (¹⁹⁻²²). В настоящей работе применялись высокодисперсный кремнезём — аэросил и каналная реакция ухтинская сажа. Модифицирование производилось с целью гидрофобизации кремнезёма и гидрофилизации сажи.

Модифицирование кремнезёма. Кремнезёмы с гидратированной поверхностью хорошо адсорбируют полярные вещества. Реакцией с кремнийорганическими соединениями удастся произвести коренное изменение природы их поверхности в сторону устойчивой гидрофобизации, что представляет практический интерес для применения кремнезёма в качестве наполнителя полимерных материалов и загустителя смазок. Модифицирование заключалось в реакции гидроксидов кремнезёма с триметилхлорсиланом по схеме:



* При участии И. Ю. Бабкина и Г. М. Люлиной.

Аэросил с поверхностью около $150 \text{ м}^2/\text{г}$ обрабатывался насыщенным паром триметилхлорсилана или его раствором в бензине при 20° в течение 8 суток. Перед адсорбционными опытами как исходный, так и модифицированный образцы откачивались в адсорбционных установках при 200° .

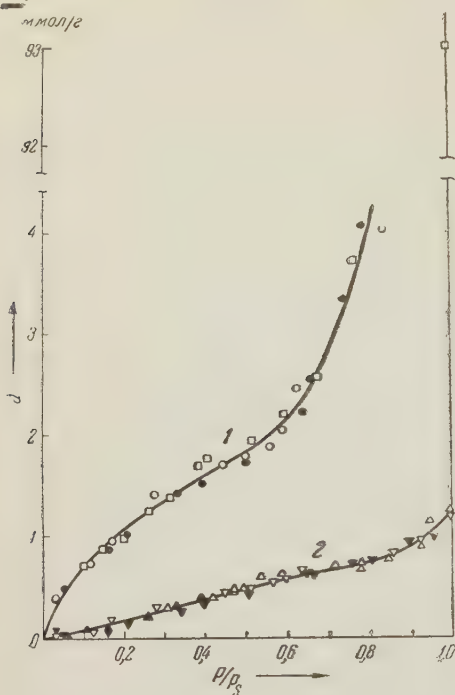


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров воды на аэросилах. 1 — образец с гидратированной поверхностью; 2 — образец с поверхностью, модифицированной реакцией с триметилхлорсиланом. Разными значками обозначены разные серии опытов; черные точки — десорбция

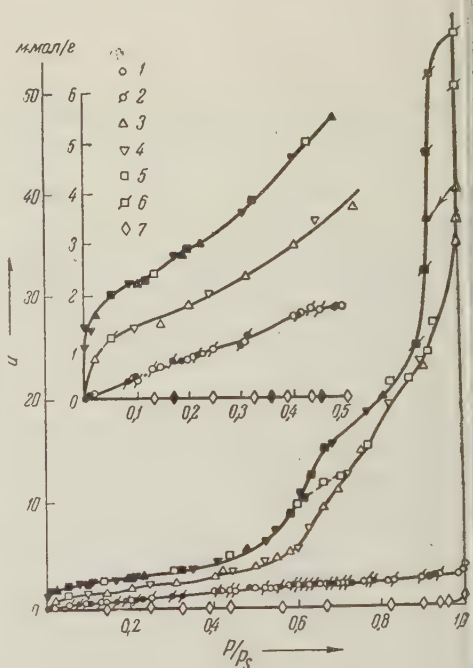


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды на саже. 1 — исходный образец, откачанный при 25° ; 2 — то же при 200° ; 3 — окисленный образец, откачанный при 25° ; 4 — то же при 200° ; 5 — окисленный образец, откачанный при 25° после второй серии измерений; 6 — то же после повторной откачки при 200° ; 7 — образец, обработанный при 1700° в токе воздуха

Наиболее резкое различие в изотермах адсорбции наблюдается для паров воды. Как видно из рис. 1, изотерма адсорбции паров воды на исходном образце с гидратированной поверхностью имеет форму, обычную для полимолекулярной адсорбции сильно адсорбирующихся паров с капиллярной конденсацией в зазорах между частицами аэросила. Адсорбция же паров воды на модифицированном образце в десятки раз меньше. Изотерма адсорбции паров воды на модифицированном образце обратима, и даже длительное (несколько месяцев) соприкосновение с водой ее не изменяет, что свидетельствует о прочности образовавшегося поверхностного соединения. Изотерма вогнута, что характерно для случая слабого взаимодействия адсорбата с адсорбентом ⁽²³⁾. Даже при $p/p_s \rightarrow 1$ на поверхности модифицированного образца не образуется плотного монослоя из адсорбированных молекул воды, что полностью устраняет капиллярную конденсацию паров воды в зазорах между частицами. Вода совершенно не смачивает модифицированный образец.

Модифицирование углеродистой сажи. Адсорбционные свойства сажи по отношению ко многим адсорбатам, в особенности полярным, зависят от содержания в ней кислорода. Нами проведено модифицирование канальной сажи с целью как дальнейшего графитирования, так и ее дополнительного окисления. Прокаливание выше 1500° , разрушающее кислые поверхностные соединения и вызывая рост кристаллитов графита

химическое и кристаллохимическое модифицирование), резко снижает адсорбцию паров воды, метанола, аммиака, метиламина, двуокиси серы и других полярных веществ (²³). Термическая обработка, особенно выше 500°, делая поверхность сажи более однородной, в области малых p/p_s приводит и к уменьшению адсорбции неполярных веществ (^{23, 24}). Такая обработка сажи увеличивает ее гидрофобность.

Повышение сродства сажи к полярным средам и, в частности, к воде представляет практический интерес для полиграфических красок (²²), при усилении каучука в латексе (²⁵), в производстве эмульсионных черных красок и туши и в других областях. В настоящей работе окисление сажи производилось раствором гипохлорита натрия. При этом происходило выделение газа и разогрев суспензии до 75°. По окончании реакции и охлаждения суспензия сажи нейтрализовалась раствором соляной кислоты. При этом pH водной суспензии сажи, измеренный стеклянным электродом, снижлся до 3,75. Затем суспензия отфильтровывалась и осадок промывался дистиллированной водой до тех пор, пока сажа вследствие удаления электролитов не начинала проходить сквозь фильтр. Сажа высушивалась при комнатной температуре и затем при 100°.

Окислительная обработка привела к резкому изменению природы поверхности и коллоидно-химических свойств сажи. Повысилось содержание химически связанного кислорода (от 4,1 до 17,3%) и летучих веществ. Модифицированная сажа значительно превосходит исходную по содержанию карбоксильных и гидроксильных (фенольных) групп. Такое модифицирование существенно изменяет адсорбционные свойства сажи. Улучшается связь между ее частицами и молекулами полярной среды в technically важных коллоидных системах, и сажа приобретает необычную для нее способность к диспергированию в воде, образуя весьма тонкие суспензии, дающие ярко выраженный эффект Тиндалля.

Модифицирование сажи резко изменяет адсорбцию паров воды. На рис. 2 приведены изотермы адсорбции паров воды на исходном, окисленном и графитированном образцах канальной ухтинской сажи. Перед опытом образцы откачивались при 25 и 200°. Изотерма на исходном образце имеет обычный вид с вогнутым началом и двумя точками перегиба. Ветви адсорбции и десорбции совпадают. Изотерма же адсорбции на окисленном образце, в отличие от исходной сажи, уже в области малых относительных давлений пара p/p_s выпукла и очень круто поднимается вверх. Далее она проходит первую точку перегиба при $p/p_s \approx 0,35$ и затем снова резко поднимается вверх. Изотерма десорбции при всех p/p_s идет выше изотермы адсорбции*. После десорбционных измерений и откачки при 25° в течение 10 час. вода не полностью удалялась с образца, часть ее (1,6 ммол/г) оставалась связанной с поверхностью сажи. Вторая серия измерений проводилась после откачки при 200°. Как адсорбционная, так и десорбционная ветви совпали с соответствующими ветвями первой серии измерений. После откачки при 25° в течение 2 дней часть воды (1,05 ммол/г) также осталась связанной с поверхностью сажи. Эта вода уже не удалялась при дальнейшей откачке на холоду. Полученная после этого (без прогрева при 200°) третья адсорбционная ветвь совпала с десорбционной вплоть до $p/p_s \approx 0,45$ (обратимая физисорбция воды), затем она пошла ниже десорбционной ветви и, начиная с $p/p_s \approx 0,7$, совпала с адсорбционной ветвью первой серии измерений. Десорбционная ветвь третьей серии измерений совпала с десорбционной ветвью первой и второй серий измерений. После откачки в течение 12 час. на холоду снова часть воды осталась связанной с поверхностью сажи. Вода была полностью удалена только при откачке при 100° в течение 18 час.

* Как при адсорбции, так и при десорбции на участке изотермы до $p/p_s \approx 0,6$ равновесие устанавливалось в течение 3—4 час., а начиная с $p/p_s \approx 0,6$ — лишь через 10—12 час.

Такая картина сложного гистерезиса является типичной для наложения двух явлений — хемосорбции (гистерезис при низких p/p_s , прочное удержание воды без нагревания) и капиллярной конденсации (гистерезис при высоких p/p_s , третья серия измерений после гидратации без последующего удаления хемосорбированной воды). Действие окислителя, по-видимому, привело, во-первых, к сильному окислению внешней поверхности образующих частицы сажи кристаллитов, главным образом, вероятно, в местах присоединения неразложенных при образовании канальной сажи углеродных радикалов, и, во-вторых, к проникновению кислорода в пространства между кристаллитами и, быть может, и в межплоскостные пространства. В пользу последнего говорит некоторое сходство полученной изотермы с изотермой адсорбции паров воды на окиси графита. Необратимо адсорбирующаяся вода, вероятно, хемосорбируется, гидратируя поверхностные окислы, а также проникая в окисленные места между кристаллитами, а возможно, и между графитовыми плоскостями. Воспроизводимый хистерезис в области высоких p/p_s связан, вероятно, с капиллярной конденсацией паров воды в зазорах между частицами сажи, а возможно, и в образовавшихся при окислении зазорах между кристаллитами. Последние, однако, не могут играть особенной роли, так как адсорбция паров азота после модифицирования не увеличилась. Уточнение этой картины требует дальнейших исследований.

Сравнение на рис. 2 изотерм для разных образцов сажи показывает, что термической обработкой и жидкофазной окислительной обработкой можно столь сильно модифицировать сажу, что адсорбция паров воды на ней изменяется в десятки и сотни раз.

Приведенные примеры показывают важность и практическую ценность модифицирования адсорбентов путем проведения поверхностных химических реакций. Ковалентное привязывание различных радикалов к поверхности адсорбентов открывает возможности изготовления материалов с различными поверхностными свойствами и дальнейшего проведения на этих радикалах разнообразных органических и элементоорганических реакций. В результате этого окажется возможным придать поверхности стойких адсорбентов благоприятной геометрической структуры свойства не только хороших наполнителей и избирательных адсорбентов, но и катализаторов тел, способных вести тонкие процессы разделения и катализа.

Поступило
5 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, Вестн. АН СССР, № 10, 43 (1957); Proc. Symposium on the Structure and Properties of Porous Materials, Bristol, 1958. ² А. Я. Королев, 4-я Всесоюз. конф. по коллоидной химии, рефераты докладов, Изд. АН СССР, 1957.
- ³ Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, под ред. А. В. Киселева, М., 1957. ⁴ О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль, К. Д. Щербакова, ДАН, **70**, 441 (1956).
- ⁵ R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, 1957. ⁶ USA Pat. 2657193, 1953. ⁷ К. В. Топчиева, А. П. Баллод, ДАН, **75**, 247 (1950). ⁸ К. Д. Щербакова, К. И. Словецкая, ДАН, **111**, 855 (1956). ⁹ H. Deul, R. G. G. tili, Helv. Chim. Acta, **39**, 1586 (1956). ¹⁰ К. Н. Еберт, Monatsh. f. Chem., **88**, 1586 (1957). ¹¹ W. Stöber, Koll. Zs., **149**, 39 (1956). ¹² А. П. Баллод, А. В. Топчиева, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 146. ¹³ И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфейн, Л. Г. Свиноца, ДАН, **111**, 871 (1956). ¹⁴ См. (5), стр. 257. ¹⁵ Anon., J. Am. Ceram. Soc., **32**, 157 (1949). ¹⁶ F. Rupp, W. Zimmerman, J. prakt. Chem., **1**, 283 (1955). ¹⁷ H. W. Kohlschütt, P. Best, G. Wirzing, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **285**, 236 (1956). ¹⁸ U. Hoffmann, G. Ohlerich, Angew. Chem., **62**, 16 (1950). ¹⁹ G. Genin, Peintures, Pigments, Vernis, **30**, 639 (1954). ²⁰ Z. Vanuto Paint Manufact., **24**, 227 (1954). ²¹ А. В. Королев, Т. Н. Малова, В. И. Романов, Полиграф. произв., **7**, 25 (1957). ²² А. В. Киселев, Колл. журн., **20**, 338 (1957). ²³ А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, В. А. Сеницын, Е. В. Храповицкий, там же, стр. 444. ²⁴ Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, А. Я. Королев, Колл. журн., **20**, 298 (1958). ²⁵ Б. А. Догадкин, Л. Г. Сенаторская и др., Колл. журн., **5**, 528 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. КРИЧМАР

**О ПОЛЯРИЗАЦИОННОМ МЕХАНИЗМЕ ПОДАВЛЕНИЯ
СТРУКТУРНОГО ТРАВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ПОЛИРОВКЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 IX 1958)

В настоящее время электрохимическая полировка рассматривается как средство выравнивания микропрофиля поверхности металлов под воздействием различных факторов. Количественными исследованиями было, например, показано, что процессы сглаживания при электрохимической полировке могут осуществляться как за счет концентрационной поляризации⁽¹⁾, так и под влиянием локальной кривизны микропрофиля⁽²⁾. Однако, несмотря на то, что для некоторых случаев удалось получить удовлетворительное экспериментальное подтверждение полученных зависимостей^(3, 4) (что, несомненно, является наиболее убедительным доказательством в пользу рассматриваемых теоретических представлений), при внимательном рассмотрении оказывается, что в предпосылках, использованных в количественных исследованиях, мы не находим каких-либо серьезных особенностей, отличающих электрополировку от обычного анодного растворения. Так например, известно, что в наиболее характерных случаях (растворение меди и ее сплавов, цинка и т. д.) полировка протекает в области плотности предельного тока. С другой стороны, хотя количественные расчеты проверялись именно в этой области плотностей тока, но они, очевидно, являются справедливыми и для более низких значений. Следовательно, здесь возможно протекание процесса сглаживания. Однако при низких плотностях тока на первый план выступает травление металла, которое во многих случаях сильно осложняет картину.

В качестве примера на рис. 1 приведены микروفотоснимки, иллюстрирующие процесс сглаживания следов механической обработки при химическом растворении меди в 15% HNO_3 . Другой пример (см. рис. 2) — растворение нержавеющей стали ЭА-1Т в царской водке при 70°. Исходная высота неровностей, измеренная двойным микроскопом Линника, 2—5 μ , средняя 1—0,5 μ . Как видно из этих примеров, удаление следов механической обработки протекает не только при электрохимическом, но даже и обычном химическом растворении. Но в этих случаях, в отличие от электрополировки, им на смену выступает структура травления, и качество поверхности, как правило, не улучшается.

На основании изложенного можно сделать вывод, что наиболее характерной особенностью электрохимической полировки является подавление структурного травления. В совокупности со сглаживанием оба они более полно характеризуют процесс. Однако, если условия сглаживания реализуются почти во всех случаях анодного растворения, то процесс подавления травления характерен лишь для электрополировки.

Образование во многих случаях электрохимической полировки комплексных соединений⁽⁶⁾ и высокая вязкость применяемых электролитов указывают на то, что за счет комплексообразования и устойчивости пересыщенных

растворов здесь создаются условия для значительно повышенной растворимости металла, вплоть до полного исчерпания активности электролита. На последнее обстоятельство указывает и то, что для многих случаев электрополировки характерна форма вольт-амперных кривых, имеющих площадку предельного тока в начале области полировки (^{7,8}).

В (⁵) отмечалось, что подавление травления при электрохимической полировке в условиях концентрационной поляризации связано с совпадением отдельных вольт-амперных характеристик структурных элементов поверхности в области площадки предельного тока. Рассмотрим в связи с этим процесс изменения потенциала анода и его отдельных составляющих в зависимости от поляризующего тока. Так как теория концентрированных электролитов разработана недостаточно, в качестве грубого приближения ограничимся рассмотрением случая растворения металла в разбавленном растворе сильной кислоты (например железа в хлорной кислоте и т. п.). Так как в ходе реакции образуются мало диссоциированные соли, типа Me_xA_y , константу диссоциации такого соединения можно представить следующим образом:

$$K = \frac{a_{M^+}^x a_{A^-}^y}{a_{MA}} = \frac{\gamma_{M^+}^x \gamma_{A^-}^y}{\gamma_{MA}} \frac{C_{M^+}^x C_{A^-}^y}{C_{MA}}, \quad (1)$$

где a_{A^-} , a_{M^+} , a_{MA} — соответственно активности аниона, катиона и соли; γ_{A^-} , γ_{M^+} , γ_{MA} — их коэффициенты активности; C_{A^-} , C_{M^+} , C_{MA} — концентрации x и y — стехиометрические коэффициенты.

Во-первых, так как HA — сильная кислота, а соль мало диссоциирована, то в (1) C_A можно заменить на концентрацию кислоты C_K .

Во-вторых, очевидно, что C_K равно разности между исходной концентрацией кислоты C_0 и количеством кислоты, пошедшим на образование соли ($C_{КС}$), т. е.

$$C_K = C_0 - C_{КС} = C_0 - \frac{y}{x} C_M \quad (2)$$

(здесь C_M — концентрация металла в растворе).

Наконец, в-третьих, концентрация соли в растворе C_{MA} может быть заменена на общую концентрацию металла в растворе C_M . Произведя соответствующую замену в (1) с учетом (2) и решая полученное уравнение относительно a_{M^+} , получим:

$$a_{M^+} = \left[\frac{\gamma_{MA}}{\gamma_{A^-}^y} \frac{K C_M}{\left(C_{K0} - \frac{y}{x} C_M \right)^y} \right]^{1/x}. \quad (3)$$

Так как продукты реакции слабо диссоциированы, то плотность тока на аноду будет в основном определяться диффузией продуктов реакции в глубину раствора:

$$i = nFD \frac{C_M}{\delta}, \quad (4)$$

где n — валентность металлического иона; D — эффективный коэффициент диффузии продуктов реакции; δ — эффективная толщина диффузионного слоя; i — плотность тока. Концентрация металла в растворе у анода может возрасти выше величины $\frac{x}{y} C_0$, так как последняя равна концентрации металла, при которой вся кислота будет израсходована на образование соединения. Поэтому при $C_M = \frac{x}{y} C_0$ будем иметь предельный ток

$$i_0 = nFD \frac{x}{y} \frac{C_{K0}}{\delta}. \quad (5)$$

Потенциал анода равен

$$e = e'_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^+}. \quad (6)$$

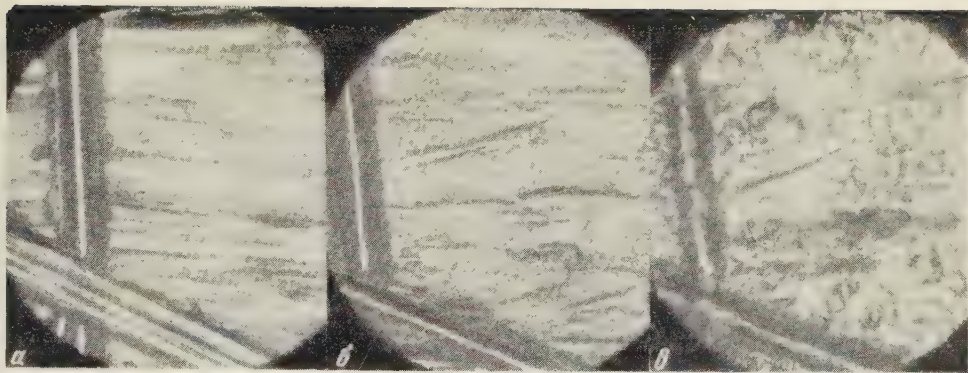


Рис. 1. Сглаживание неровностей микропрофиля, оставленных механической обработкой, при растворении меди в 15% азотной кислоте. *а* — перед растворением, *б* — через 3 мин., *в* — через 6 мин. 140×

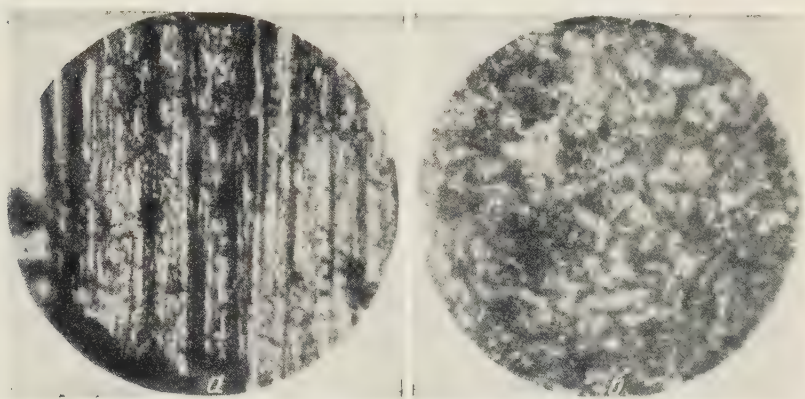


Рис. 2. Сглаживание неровностей микропрофиля поверхности металла, оставленных механической обработкой, при растворении стали ЭЯ-1Т в царской водке. *а* — перед растворением, *б* — после 5-минутного растворения. 280×

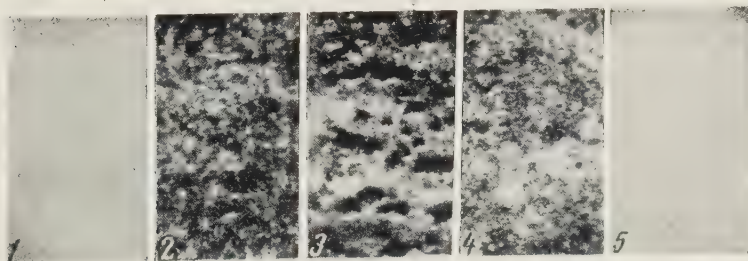


Рис. 4. Микросъемки предварительного электрополированного образца меди, растворявшегося при различных плотностях тока в течение 6 мин. в 7,5 М H_3PO_4 , $i_0 = 0,04 \text{ а/см}^2$. 1 — $i = 0$; 2 — $i = 0,2i_0$; 3 — $i = 0,5i_0$; 4 — $i = 0,8i_0$; 5 — $i = i_0$

Подставляя сюда значение a_{M+} из (3) с учетом (4) и (5), получим

$$e = e_0 + \frac{RT}{xnF} \left[\ln \frac{i}{(i_0 - i)^y} + \ln \frac{\gamma_{MA}}{\gamma_{A-}^y} \right], \quad (7)$$

где e_0 — константа, объединяющая стандартный потенциал электрода и остальные постоянные. К сожалению, экспериментальная проверка (7) затруднена из-за отсутствия достоверных сведений о ходе зависимости γ от C . Качественный анализ (7) показывает, что характер изменения потенциала с плотностью тока должен иметь вид, представленный на рис. 3, т. е. совпадающий с наблюдаемым в ряде случаев на практике.

Рассмотрим поведение двух участков анода с различными нормальными потенциалами e_{01} и e_{02} . Падение напряжения на ванне против обоих участков одинаково, поэтому, согласно (7), будем иметь

$$\begin{aligned} e_k - \left[e_{01} + \frac{RT}{xnF} \left(\ln \frac{i_1}{(i_0 - i_1)^y} + \ln \frac{\gamma_{MA_1}}{\gamma_{A_1-}^y} \right) \right] = \\ = e_k - \left[e_{02} + \frac{RT}{xnF} \left(\ln \frac{i_2}{(i_0 - i_1)^y} + \ln \frac{\gamma_{MA_2}}{\gamma_{A_2-}^y} \right) \right], \end{aligned} \quad (8a)$$

где e_k — потенциал катода, или

$$\Delta e_0 = \frac{RT}{xnF} \left[\ln \left(\frac{i_0 - i_2}{i_0 - i_1} \right)^y \frac{i_1}{i_2} + \ln \left(\frac{\gamma_{A_2-}}{\gamma_{A_1-}} \right)^y \frac{\gamma_{MA_1}}{\gamma_{MA_2}} \right]. \quad (8b)$$

Так как изменение γ с потенциалом происходит медленнее, чем изменение концентрации, то, с учетом малого значения разности Δe_0 , в первом приближении второй член в (8a) можно опустить, как малый по сравнению с первым. Введем обозначение $\Delta i = i_1 - i_2$; подставляя его в (8b), получим

$$\Delta e_0 \approx \frac{RT}{xnF} \left[\ln \left(1 + \frac{\Delta i}{i_1} \right) - y \ln \left(1 - \frac{\Delta i}{i_0 - i_1} \right) \right]. \quad (9)$$

Разлагая в ряд и отбрасывая члены высшей малости, имеем

$$\Delta i \approx \Delta e_0 \frac{xnF}{RT} \frac{i_1 (i_0 - i_1)}{i_0 + i_1 (y - 1)}. \quad (10)$$

Разность скоростей растворения (скорость травления) будет, очевидно, равна

$$v = \frac{M}{\rho nF} (i_1 - i_2) = \frac{M \Delta i}{\rho nF}. \quad (11)$$

Подставляя сюда Δi из (10), получим

$$v = \Delta e_0 \frac{Mx}{\rho RT} \frac{i_1 (i_0 - i_1)}{i_0 + i_1 (y - 1)}. \quad (12)$$

Найденная функция имеет максимум при значении

$$i_m = i_0 / (1 + \sqrt{y}). \quad (13)$$

При этом скорость травления будет равна

$$v_m = \Delta e_0 \frac{Mx}{\rho RT} \frac{i_0}{(1 + \sqrt{y})^2}. \quad (14)$$

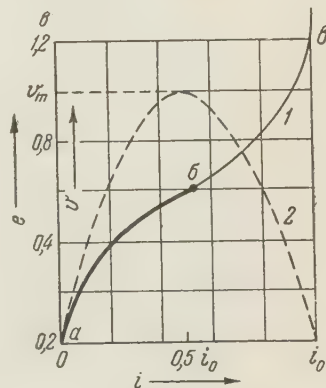


Рис. 3. Зависимости e от i (1), и v от i (2). Участок ab — область травления, участок $бв$ — область подавления травления

С другой стороны, как показывает анализ выражений (9) и (12), скорость травления стремится к нулю при $i \rightarrow 0$ и при $i \rightarrow i_0$. Зависимость скорости травления от величины плотности тока для 1—1-валентного электролита представлена на рис. 3, 2 (см. также рис. 4). Как видно из приведенных уравнений, при плотностях тока, значительно меньше предельного (из изложенного хода рассуждений видно что последний обусловлен исчерпанием анионов кислоты у поверхности электрода), скорость травления вначале растет с возрастанием тока. Это явление имеет место при обычном анодном травлении, когда уже незначительное накопление соли в раствору у поверхности анода приводит к выпадению твердой фазы, и дальнейшее повышение тока приводит к возникновению ряда новых процессов, осложняющих ход поляризационной кривой. Как следует из (13), скорость травления может возрасти до значения $i_m = i_0/(1 + \sqrt{y})$. Дальнейшее повышение плотности тока снова приводит к снижению скорости травления и при достижении предельного тока происходит полное подавление травления (см. рис. 4).

Таким образом, подавление травления во многих случаях может являться следствием значительного обеднения анионами электролита при анодном слое за счет образования пересыщенных растворов и комплексов. Что касается электрополировки, то она реализуется лишь при существовании факторов, подавляющих травление.

Изложенные поляризационные представления описывают лишь один из возможных механизмов подавления травления. Не исключена возможность его осуществления за счет других факторов, например, за счет тонкого аморфного слоя твердой солевой или окисной пленки. Этот вопрос частично рассмотрен в (15).

Днепродзержинский
азотно-туковый завод

Поступило
17 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Кричмар, ДАН, 100, № 3, 481 (1955); С. И. Кричмар, ЖФХ, 31, № 7, 1593 (1957).
- ² R. Wagner, J. Electrochem. Soc., № 5, 225 (1954).
- ³ С. И. Кричмар, ДАН, 101, № 2, 297 (1955).
- ⁴ С. И. Кричмар, В. П. Галушко, ЖФХ, 31, № 8, 1762 (1957); J. Nicolas, N. Tegart, J. Electrochem. Soc. 102, № 4, 93 (1955).
- ⁵ С. И. Кричмар, В. П. Галушко, ЖФХ, 30, № 3, 578 (1956).
- ⁶ С. И. Кричмар, В. П. Галушко, Журн. неорг. хим., 1, № 10, 2423 (1956); Л. Я. Попилов, Л. П. Зайцева, Электрополирование и электрохимическая полировка и травление металлов, 1947, стр. 141.
- ⁷ К. П. Баташев, Тр. совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 414.
- ⁸ И. П. Федотьев, С. Я. Грилихес, ЖПХ, 30, № 3, 233 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. В. РОДЕ и А. Е. АГРОНОВ

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ И НА ПОРИСТОСТЬ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

(Представлено академиком А. А. Баландиным 24 IX 1958)

В работе одного из нас ⁽¹⁾ было исследовано влияние методов синтеза окиснохромовых катализаторов на их каталитическую активность в двух реакциях. В данной работе мы исследовали влияние методов синтеза на величину удельной поверхности и на наличие и размеры пор исследованных контактов. Для этой цели на высоковакуумной установке вессовым методом были получены изотермы адсорбции паров бензола при 0°. Бензол, тщательно освобожденный от тиофена, влаги и растворенного в нем воздуха, имел т. кип. 79,7 — 80° (при 755 мм рт. ст.) и n_D^{20} 1,5035. Навеска тренировалась в вакууме (при 250°) до постоянного веса. Изменение веса при адсорбции контролировалось с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ г. Величина удельной поверхности вычислялась по данным изотерм адсорбции методом БЭТ ⁽²⁾ при относительных давлениях $p/p_s = 0,1-0,3$. Элементарная площадка молекулы бензола принималась равной $46,5 \text{ \AA}^2$ ⁽³⁾. Распределение пор по радиусам вычислялось по десорбционной ветви изотерм по формуле $RT \ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma v_m}{r}$ ⁽⁴⁾, где p/p_s — относительное давление, σ — поверхностное натяжение бензола при 0°, v_m — молекулярный объем бензола и r — радиус пор в ангстремах.

Таблица 1

№№ препаратов	Осадитель*	Концентрация растворов в N	Осаждение		Активиров. в водороде	
			т-ра в °C	скорость	т-ра в °C	продолжит. в час
4	NaOH	0,1	20	Медленно по каплям	450	2
4a	NaOH	0,1	20	То же	450	8
4б	NaOH	0,1	20	То же	525	2
5	NaOH	0,1	20	То же	450	6
7	NaOH	2	20	Быстро	450	6
23	NH ₄ OH	2	80	То же	450	6
26	NH ₄ OH	2	20	То же	450	6
27	NH ₄ OH	0,1	20	Медленно по каплям	450	6
37**	NH ₄ OH	0,1	20	То же	450	6
42			Термическим разложением бихромата аммония			

* Исходный раствор — азотнокислый хром.

** Осажден в присутствии продуктов реакции (NH₄NO₃).

Методы синтеза изучаемых катализаторов приведены в табл. 1, а результаты данного исследования в табл. 2.

Характерной особенностью гидроокиси хрома, из которой в дальнейшем получают хромовые катализаторы, является образование ее в двух различных формах: серо-голубой и черно-зеленой, которая при прессовании и сушке дает черные цилиндрики с блестящим раковистым изло-

№№ препара- тов	Удельн. по- верхн. в м ² /г	Радиус пор в Å	Максимум распределения объема пор по радиусам в Å	Общ. колич. бензола, ад- сорбирован. при насыщ. в ммол/г	Насыщ. вес 0 мл препара- та в г
4	70	20 — 40	31	1,4	10,36
4а	25	Небольш. колич. крупн. пор	—	1,0	—
4б	30	То же	—	1,2	—
5	75	18 — 36	32	1,6	9,81
7	125	Непористый	—	2,4	3,48
23	140	Непористый	—	3,4	5,23
26	200	Непористый	—	3,1	5,60
27	70	27 — 38	34	1,7	10,77
37	95	35 — 100	70	3,6	10,67
42	135	Непористый	—	1,9	1,08

мом. Формы эти не являются различными кристаллическими модификациями, так как обе они рентгеноаморфны (¹).

Получение гидроокиси в той или иной форме зависит исключительно от скорости образования осадка при осаждении: при быстром сливании концентрированных растворов образуется сразу серо-голубой осадок гидроокиси, а при очень медленном добавлении по каплям осадителя в разбавленный раствор соли хрома осадок, образовавшийся в месте попадания капли, успевает раствориться, давая растворимые основные соли хрома, которые при дальнейшем добавлении осадителя дают темно-зеленую гидроокись хрома с иными свойствами. Кольшюттер (⁵) называет голубую гидроокись «дискретно-дисперсной», а черную «компактно-дисперсной» и считает, что у последней частички связаны между собой только ребрами и углами.

Настоящее исследование показало, что причина в различии цвета и свойств обеих форм гидроокиси заключается в том, что катализаторы, образующиеся после дегидратации черной гидроокиси, обладают большим количеством мелких пор, а после дегидратации голубой — пор не имеют. Для примера на рис. 1, I приведены

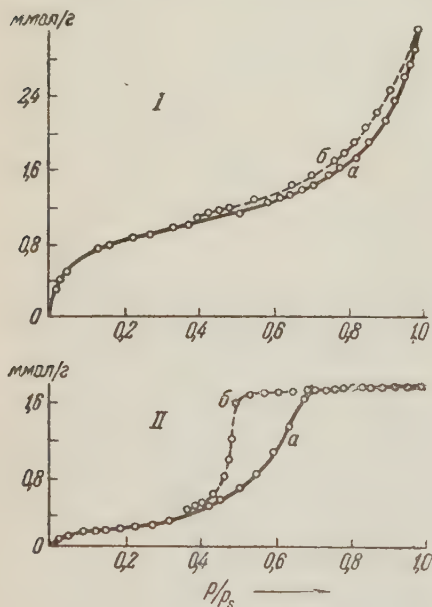


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола при 0°. I — для препарата 26, II — для препарата 27. а — адсорбционная ветвь изотермы, б — десорбционная ветвь

полученного обезвоживанием голубой гидроокиси, и на рис. 1, II — препарата, полученного обезвоживанием черной гидроокиси. Десорбционные ветви б указывают на отсутствие пор у препарата 26 (кривые сорбции а и десорбции б почти совпадают) и наличие пор у препарата 27 (кривые а и б образуют большую петлю гистерезиса). Изотермы адсорбции препаратов 7 и 23, полученных из голубой гидроокиси, были аналогичны изотерме препарата 26, а изотермы препаратов 4, 5 и 37, полученных из черной гидроокиси, аналогичны изотерме препарата 27. Для того чтобы затормозить правильное

регистрацию частичек при осаждении гидроокиси, синтез препарата 37 продолжился в присутствии продукта реакции (азотнокислого хрома). У полученного после активирования препарата 37 размеры пор, максимум распределения объема пор и величина удельной поверхности, а также каталитическая активность⁽¹⁾ превышали таковые препарата 27 (см. табл. 2).

Препарат 42, полученный нагреванием бихромата аммония, судя по десорбционной ветви его изотермы, тоже был непористым. Обращает на себя внимание его исключительно малый насыпной вес.

Возможность получать, варьируя скорость осаждения, препараты различного оттенка, от серо-голубого до черно-зеленого, легко можно объяснить их различной степенью пористости.

При сравнении влияния различных факторов на свойства получаемых ретровых катализаторов допустимо сравнивать только препараты, полученные из одной и той же формы гидроокиси.

Для выяснения влияния исходных веществ на свойства получаемых контактов необходимы расширенные исследования, однако и проведенные опыты показывают, что на препараты, приготовленные из черной гидроокиси, осадитель (NaOH у препаратов 4 и 5 и NH₄OH у препарата 27) не оказал заметного влияния. Величина поверхности у них была практически одинаковой (70—75 м²/г), радиусы пор колебались в пределах 20—40 Å, максимум распределения объемов пор и общее количество бензола, сорбированное при насыщении, а также насыпной вес были близки (см. табл. 2). Несколько отличался по своим свойствам препарат 37, но это объясняется специфичностью его синтеза (см. выше).

Иную картину мы наблюдали у препаратов, приготовленных из голубой гидроокиси. Величина удельной поверхности, общее количество бензола, сорбированного при насыщении, и насыпной вес были больше у препарата 26, приготовленного из гидроокиси, осажденной аммиаком, чем у препарата 7, приготовленного из гидроокиси, осажденной NaOH (см. табл. 2).

Для выяснения влияния температуры и продолжительности активирования отдельные пробы черной гидроокиси были подвергнуты активированию при 450° в течение 2 час. (препарат 4) и в течение 8 час. (препарат 4а) затем при 525° в течение 2 час. (препарат 4б). Увеличение продолжительности нагревания при 450° с 2 до 8 час. привело к уменьшению величины удельной поверхности с 70 до 25 м²/г и почти полному исчезновению пор; общее количество бензола, сорбированное при насыщении, упало с 1,4 до 0,0 ммол/г. Аналогичный эффект дало повышение температуры активирования 450 до 525° (препарат 4б). Удельная поверхность упала в этом случае с 70 до 30 м²/г и количество бензола, сорбированное при насыщении, с 1,4 до 0,2 ммол/г (см. табл. 2). У этого препарата тоже имелось только небольшое количество крупных пор.

Для выяснения влияния процессов старения гидроокиси на свойства получаемых из нее контактов был синтезирован препарат 23 из растворов, нагретых до 80°, а активирование его было проведено через 2 года после синтеза гидроокиси. В остальном препарат 23 был приготовлен аналогично препарату 26 (см. табл. 1). Изотермы адсорбции обоих препаратов показали, что процессы старения гидроокиси и способствующее им повышение температуры осаждения уменьшают удельную поверхность и насыпной вес препаратов (см. табл. 2).

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
17 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. В. Роде, Диссертация, Инст. общ. и неорг. хим. им. Н. С. Курнакова АН СССР, 1956. ² S. Brunauer, P. Emmet, A. Teller, J. Am. Chem. Soc., 8, 690 (1926). ³ А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, ДАН, 92, № 2, 361 (1953). ⁴ А. В. Киселев, Усп. хим., 14, 367 (1945). ⁵ H. Kohlschütter, Koll. Zs., 77, 299 (1936); 96, 237 (1941).

С. С. СТРОЕВА, Н. В. КУЛЬКОВА и М. И. ТЕМКИН

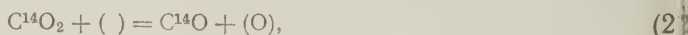
ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ СО И СО₂ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

(Представлено академиком С. С. Медведевым 29 IX 1958)

В реакциях изотопного обмена закономерности, определяющие специфичность каталитического действия поверхностей, должны проявляться в более простой форме, чем в других каталитических гетерогенных процессах ⁽¹⁾. Поэтому нами предпринято исследование скорости обмена атомами кислорода между СО и СО₂ на различных поверхностях. Ранее была изучена кинетика этого обмена на Fe₃O₄ с помощью меченого кислорода ⁽²⁾. Был сделан вывод, что реакция протекает по простой двустадийной схеме с участием атомов кислорода поверхности катализатора. В данной работе для наблюдения обмена кислородом был использован радиоуглерод C¹⁴. Таким образом наблюдалась реакция



Ей отвечает двустадийная схема:



Здесь (O) — поверхностный атом кислорода, () — свободное от кислорода место поверхности.

Если реакция (1) протекает на поверхности, равномерно неоднородной по теплотам адсорбции кислорода, в области средних покрытий, т. е. в условиях применимости логарифмической изотермы адсорбции, и если тепловой эффект и энергия активации процессов (2) и (3) на различных местах поверхности связаны линейной зависимостью, то скорость реакции должна описываться уравнением ^(1, 2)

$$\omega = k^* \left[P_{C^{14}O_2} \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)^\alpha - P_{C^{14}O} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^{1-\alpha} \right], \quad (4)$$

где k^* — константа скорости, $P_{C^{14}O_2}$ — парциальное давление C¹⁴O₂ и т. д.; α — постоянная в указанной линейной зависимости. Это уравнение согласуется с опытом в случае катализатора Fe₃O₄ при $\alpha = 0,5$ ⁽²⁾. Логарифмическая изотерма для кислорода на этой поверхности была получена непосредственно ⁽³⁾.

Если реакция (1) протекает при малом покрытии поверхности кислородом, то ее скорость при том же механизме, как легко получить из общих уравнений (1), выражается следующим образом:

$$\omega = k^* \left(P_{C^{14}O_2} - P_{C^{14}O} \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right). \quad (5)$$

Формально уравнения (4) и (5) могут рассматриваться, как частные случаи уравнения

$$\omega = k^* \left[P_{C^{14}O_2} \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)^m - P_{C^{14}O} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^{1-m} \right] \quad (6)$$

соответственно при $m = \alpha$ или $m = 0$. Аналогично этому кинетика, отвечающая покрытиям, близким к насыщению поверхности, получается из уравнения (6) при $m = 1$.

Следует отметить, что при $P_{\text{CO}} = P_{\text{CO}_2}$

$$\omega = k^* (P_{\text{C}^{14}\text{O}_2} - P_{\text{C}^{14}\text{O}}) \quad (7)$$

независимо от значения m ; для нахождения m необходимо использовать данные по зависимости скорости реакции от состава газовой смеси.

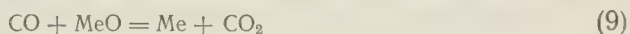
Изучение кинетики реакции (1) проводилось в статической установке с циркуляцией, осуществляемой стеклянным электромагнитным насосом. Для измерения радиоактивности CO и CO₂ осадки BaCO₃ исследовались торцевым счетчиком. Для расчета констант скорости обмена служило уравнение:

$$k = \frac{1}{\tau (P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} + 1) (P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})^{1-m}} \ln \frac{S}{S - R_{\text{CO}} (P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} + 1)}, \quad (8)$$

вытекающее из уравнения (6). Здесь S — суммарная радиоактивность газа $S = R_{\text{CO}_2} + \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} R_{\text{CO}}$; R_{CO_2} и R_{CO} — радиоактивность, соответственно, CO₂ и CO после опыта; τ — время контакта газовой смеси с катализатором, вычисляемое по формуле $\tau = \frac{W}{V} t$, где W — объем катализатора; V — объем газовой смеси в системе, приведенный к температуре опыта; t — продолжительность опыта. Постоянная k связана с k^* уравнения (6) равенством $k = \rho \sigma R T k^*$, где ρ — насыпной вес катализатора, σ — удельная поверхность.

В опытах использовались катализаторы в виде таблеток (Ag, Cu, Pt, Co, Fe₃O₄, Ni, W) диаметром 2—5 мм и в виде фольги (Ag, Pt, Ni). Результаты измерений приведены в табл. 1.

В условиях опытов для всех катализаторов, кроме Fe₃O₄, реакция



практически полностью смещена в сторону образования металла. Фазовый состав магнетита Fe₃O₄ остается неизменным при $P_{\text{CO}_2} : P_{\text{CO}} \geq 2$.

Серебро. В интервале температур 175—350° на таблетированном Ag-порошке (24 г) и при 700° на Ag-фольге (10,5 г) протекание реакции (1) обнаружить не удалось.

Медь. Кинетические измерения проводились в области температур 250—400° на меди (3 г), восстановленной из CuO окисью углерода. Величина k постоянна при изменении общего давления газовой смеси $P = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$ и не зависит от состава смеси, если принять $m = 0$ (табл. 1).

П л а т и н а. Опыты проводились на Pt-черни (1 г) при температуре 250—300° и Pt-фольге (1,89 и 3,7 г) при температуре 600—740°. На Pt-черни параллельно с реакцией (1) проходила реакция $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, равновесие которой при $t < 700^\circ$ сдвинуто в сторону образования углерода (4). Без катализатора эта реакция не идет, но она протекает со значительной скоростью в присутствии Ni, Co, Fe (5), а также Pt, как показали наши опыты. Отлагающийся на поверхности Pt-черни углерод уменьшал активность катализатора, и проводить кинетические измерения было невозможно. Чтобы избежать зауглероживания, опыты проводились при 700° на Pt-фольге.

К о б а л ь т. На кобальте (6 г) реакция (1) заметна, начиная с 265°. Благодаря зауглероживанию активность катализатора относительно этой реакции уменьшалась, и изучение кинетики не проводилось. В табл. 2 приведена наибольшая из полученных на кобальте при 300° величин k^* .

З а к и с ь - о к и с ь ж е л е з а. Опыты с Fe₃O₄ (2,6 г) проводились при температуре 250—300° и составе газа $P_{\text{CO}_2} : P_{\text{CO}} > 1$. Результаты кинетические

Таблица 1

№ опыта	P, мм	PCO ₂ : P _{CO}	τ, сек	k, сек ⁻¹			№ опыта	P, мм	PCO ₂ : P _{CO}	τ, сек	k, сек ⁻¹		
				m = 0	m = 0,5	m = 1					m = 0	m = 0,5	m = 1
Cu, 340°							Fe ₃ O ₄ , 270°						
11	43	1 : 1	4,98	0,037	0,037	0,037	25	176	5 : 1	7,4	0,0246	0,055	0,12
5	80	1 : 1	5,84	0,050	0,050	0,050	27	176	3 : 1	7,1	0,0260	0,045	0,078
7	83	1 : 1	5,96	0,048	0,048	0,048	45	176	2 : 1	3,7	0,0326	0,046	0,063
13	117	1 : 1	11,44	0,037	0,037	0,037	29	176	1 : 1	7,4	0,0640	0,064	0,064
12	249	1 : 1	4,98	0,041	0,041	0,041							
18	196	1 : 5	6,26	0,056	0,026	0,011	46	45	2 : 1	2,4	0,0587	0,083	0,117
14	130	1 : 3	10,86	0,046	0,033	0,015	44	60	2 : 1	3,7	0,0600	0,085	0,120
16	200	1,5 : 1	5,26	0,035	0,045	0,052	41	77	2 : 1	3,7	0,0495	0,070	0,098
15	127	3 : 1	8,48	0,040	0,073	0,120	40	120	2 : 1	3,7	0,0400	0,056	0,079
17	190	5 : 1	8,00	0,045	0,100	0,225	33	238	1 : 1	5,5	0,059	0,059	0,059
							31	318	1 : 1	5,5	0,061	0,061	0,061
Pt-фольга (1,9 г), 700°							Ni-фольга, 700°						
34	88	1 : 1	0,633	0,332	0,332	0,332	16	235	1 : 8	1,9	0,595	0,210	0,073
33	172	1 : 1	0,633	0,332	0,332	0,332	15	120	1 : 1	1,6	0,364	0,364	0,364
35	265	1 : 1	0,633	0,305	0,305	0,305	12	194	4 : 1	0,74	0,253	0,505	1,030
Pt-фольга (3,7 г), 700°							13	312	7,85 : 1	0,51	0,195	0,545	1,530
9	573	3,7 : 1	0,153	0,56	1,66	4,90	14	341	12,2 : 1	0,43	0,078	0,280	0,960
3	301	5,6 : 1	0,220	0,78	1,83	4,40	W, 550°						
6	172	2 : 1	0,362	1,26	1,79	2,52	7	259	4 : 1	3,12	0,0118	0,0236	0,0472
7	176	1 : 1	0,416	1,73	1,73	1,73	8	134	1 : 2,25	11,33	0,1240	0,0825	0,0550
8	166	1 : 2	0,416	2,34	1,66	1,17	9	105	1 : 3,66	10,30	0,2060	0,1340	0,0870

Таблица 2

Катализатор	ρ, г/см ³	σ, м ² /г	$\frac{k \cdot 10^3, \text{ мол}}{\text{атм} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек}}$	$q, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Лит. источник	m
Ag	1,2	0,4	—	16	(6)	—
Cu	0,75	12,9	2,64	80	(7)	0
Pt-фольга	21,4 *	0,014	10,4	100	(8)	0,5
Co	1,2	4,5	14,2	111	(9)	—
Fe ₃ O ₄	1,18	14,6	29,6	125	(8)	0,5
Ni-фольга	8,9 *	0,0045	1000	130	(10)	0,5
W	3,9	3,5	0,0029	155	(11)	1

* Плотность.

тических измерений подтвердили выводы, сделанные в работе (2). Более высокое значение k в опыте 29 можно объяснить восстановлением Fe₃O₄ и более высокой каталитической активностью Fe по сравнению с магнетитом.

Н и к е л ь. Реакция (1) протекала на таблетированном Ni-порошке (2,5 г) с заметной скоростью, начиная с 200°. Активность катализатора снижалась в результате зауглероживания. Поэтому кинетические измерения проводились на Ni-фольге (5,12 г) при 700°.

В о л ь ф р а м. Опыты на W (1,17 г) проводились при 550—700°. Фаза W в условиях опытов мало устойчива. Изотопный обмен заметен, начиная с температуры 550°, при этой же температуре начинается образование карбида вольфрама. При более высоких температурах происходит окисление вольфрама углекислотой. Стабильную активность катализатора получить не удалось, поэтому возможно лишь приближенное суждение о кинетике.

Рентгеноструктурное исследование катализаторов, проведенное Н. Г. Севастьяновым после кинетических измерений, показало, что окисножелезный катализатор имел структуру, отвечающую фазе магнетита Fe_3O_4 , Ni и Co представляли металлы с примесью углерода, в медном катализаторе обнаружена примесь Si_2O в небольшом количестве, в вольфрамовом катализаторе установлено значительное содержание карбида вольфрама WC.

Были выполнены измерения удельной поверхности катализаторов по низкотемпературной адсорбции азота, результаты приведены в табл. 2.

Сопоставим полученные данные с теоретическими выводами об условиях наибольшей активности катализаторов (¹). Максимальная скорость реакции (1) на поверхности с не зависящей от заполнения теплотой адсорбции достигается, если покрытие поверхности кислородом в ходе реакции равно 0,5. Соответствующее значение теплоты адсорбции кислорода, которое мы будем называть оптимальным, может быть оценено следующим образом. Примем, что стандартное изменение энтропии ΔS^0 при процессе (3) близко к значениям ΔS^0 для реакций (9). Типичное значение для реакций (9) $\Delta S^0 = 2$ кал/град ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$). При половинном покрытии стандартное изменение свободной энтальпии для процесса (3) $\Delta G^0 = 0$; так как $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S^0$, то для 300° получаем $\Delta H = 1100$ кал. Комбинируя эту величину со значением изменения энтальпии для реакции $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$, получаем для процесса $\text{O}_2 + 2(\) = 2(\text{O})$, $\Delta H = -138\,000$ кал,

В случае поверхности с теплотой адсорбции, линейно меняющейся с покрытием, наибольшая каталитическая активность будет в том случае, если теплота адсорбции при половинном покрытии близка к оптимальной. Реакция тогда будет протекать в области средних покрытий, т. е. с $m = 0,5$. Если теплота адсорбции много меньше оптимальной, кинетика должна отвечать малым покрытиям и $m = 0$; если теплота адсорбции много больше оптимальной, должны осуществляться большие покрытия и $m = 1$. В обоих случаях каталитическая активность должна быть низкой. В табл. 2 сопоставлены активности исследованных катализаторов при 300° , характеризующиеся константой k^* , теплоты адсорбции кислорода по литературным данным и значения константы m . Величины k^* для Pt-, Ni-фольги и вольфрама экстраполированы к 300° с помощью уравнения Аррениуса. Следует отметить, что имеющиеся данные по теплотам адсорбции весьма неоднозначны. Мы отдавали предпочтение результатам прямых калориметрических измерений. Максимальной активностью относительно реакции (1) обладает Ni, а также Pt, Co, Fe_3O_4 . Теплоты адсорбции кислорода у этих катализаторов близки, по-видимому, к оптимальной, $m = 0,5$. У меди теплота адсорбции существенно меньше оптимальной, ее каталитическая активность ниже максимальной, $m = 0$; у вольфрама, имеющего теплоту адсорбции больше оптимальной, каталитическая активность также ниже максимальной, $m = 1$. Для Ag, у которого теплота адсорбции кислорода равна 16 ккал/моль, т. е. весьма мала, обмен обнаружить не удалось. Таким образом, опытные данные находятся в качественном согласии с теоретическими представлениями.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
20 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Темкин, ЖФХ, 31, 3 (1957). ² Н. В. Кулькова, Э. Д. Кузнец, М. И. Темкин, ДАН, 90, 1067 (1953). ³ Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, ЖФХ, 31, 2017 (1957). ⁴ А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, 1949. ⁵ W. Baukloh, B. Chatterjee, P. P. Das, Trans. Indian Inst. Metals, 4, 271 (1950). ⁶ A. F. Benton, L. C. Drake, J. Am. Chem. Soc., 56, 506 (1934). ⁷ A. W. Russel, O. C. Bacon, J. Am. Chem. Soc., 54, 54 (1932). ⁸ G. B. Taylor, G. B. Kistiakowsky, J. H. Perry, Zs. phys. Chem., 34, 799 (1930). ⁹ R. Rudham, F. S. Stone, Trans. Farad. Soc., 54, 420 (1958). ¹⁰ O. Beeck, Advances in Catalysis, 2, 151 (1950). ¹¹ J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc., A, 152, 445 (1935).

А. П. ШЕЙНКЕР, М. К. ЯКОВЛЕВА, Э. В. КРИСТАЛЬНЫЙ и А. Д. АБКИН

О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлен академиком С. С. Медведевым 30 X 1958)

Одной из особенностей радиационной полимеризации виниловых соединений является возможность протекания этих процессов при сравнительно низких температурах. Это обусловлено относительно небольшими величинами энергии активации процесса полимеризации под действием излучений⁽¹⁾ по сравнению с полимеризацией под влиянием вещественных инициаторов. Тем не менее при значительном понижении температуры все же следует ожидать существенного снижения скорости полимеризации. Однако, как было установлено нами, полимеризация некоторых мономеров (изобутилена, нитрила акриловой кислоты и других) под действием γ -излучения, даже при температурах весьма низких (-195°), протекает с вполне измеримой скоростью.

Работами, выполненными в области радиационной полимеризации, было установлено, что процесс в этом случае в условиях обычных температур осуществляется по радикальному механизму⁽²⁾. Наблюдаемые на опыте факты (относительно большая скорость полимеризации различных мономеров при низких температурах, полимеризация изобутилена, не полимеризующегося, как известно, по радикальному механизму и др.) заставляют предположить, что низкотемпературная радиационная полимеризация протекает по механизму, отличному от радикального. Этому вопросу в литературе посвящено лишь одно сообщение⁽³⁾.

В настоящей работе изложены результаты исследования механизма низкотемпературной полимеризации различных виниловых соединений под действием γ -излучения. Для изучения механизма нами был использован метод совместной полимеризации, позволяющий из данных состава сополимера, а также кинетических данных получить необходимую информацию о природе активных частиц (радикалы, ионы), ведущих полимеризационный процесс⁽⁴⁾.

Нами была исследована совместная полимеризация изобутилена с хлористым винилиденом (в «массе») в интервале температур $-78 \div 0^\circ$ и метилметакрилата со стиролом в хлористом этиле как растворителе при $-78 \div +25^\circ$.

Полимеризация проводилась в ампулах на источнике Co^{60} мощностью 20 000 г-экв. при интенсивности 230—250 г/сек. Дозировка тщательно очищенных мономеров в ампулы производилась в вакууме в условиях, обеспечивающих отсутствие кислорода воздуха. Точность дозировки изобутилена и хлористого винилидена составляла 2—3%. Для этих мономеров время полимеризации в зависимости от состава исходной смеси колебалось от 2 до 8 час. Глубина полимеризации не превышала 10%. Выход полимера определялся по весу. Определение состава сополимеров изобутилена с хлористым винилиденом производилось с помощью анализа полимеров на содержание хлора.

На рис. 1 представлены данные о зависимости состава образующихся сополимеров от состава исходной смеси для системы изобутилен — хлористый винилиден, полученные при полимеризации в различных температурных условиях. Из этих данных были найдены константы совместной полимеризации α (для изобутилена) и β (для хлористого винилидена) по

упрощенному уравнению интегрального состава ⁽⁵⁾. Численные значения констант приведены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что составы образующихся совместных полимеров резко меняются с изменением температуры полимеризации, причем в области высоких температур (0°) совместные полимеры обогащены хлорвинилиденовым компонентом, а в области низких температур изобутиленовым компонентом. Особенно существенно, что это обогащение резко увеличивается с понижением температуры от —40 до —78°. Как известно, с изменением температуры полимеризации при одинаковом механизме инициирования составы совместных полимеров меняются лишь незначительно.

Таким образом, наблюдаемое обращение относительных реакционно-способностей мономеров указывает на различный механизм (радикальный, ионный) протекания реакции полимеризации под действием радиации в условиях низких и высоких температур.

Величины констант сополимеризации для системы изобутилен — хлористый винилиден при радикальном механизме инициирования составляют $\alpha = 0$ и $\beta = 1,5$ ⁽⁶⁾. Эти величины близки к величинам, найденным нами при радиационной полимеризации при температуре 0°. Это может служить доказательством того, что в области высоких температур (в данном случае при 0°) радиационная полимеризация изобутилена с хлористым винилиденом протекает по радикальному механизму.

При понижении температуры полимеризации в системе, очевидно, реализуются реакции ионного типа, причем доля ионных реакций увеличивается с понижением температуры.

Для изобутилена, имеющего два электроположительных заместителя, характерна, как известно, способность к катионной полимеризации. Хлористый винилиден по карбониевому механизму не полимеризуется в связи с наличием в молекуле электроотрицательных заместителей у двойной связи (атомов хлора). В полном соответствии с этим находятся и данные по раздельной радиационной полимеризации изобутилена и хлористого винилидена.

Так, при температуре —78° начальная скорость полимеризации изобутилена составляет 0,31 мол/л·час, а скорость полимеризации хлористого винилидена почти в 15 раз меньше и равна 0,023 мол/л·час. Наоборот, при 0° скорость полимеризации хлористого винилидена почти в 50 раз больше скорости полимеризации изобутилена.

Таким образом, приведенные факты позволяют предположить, что совместная полимеризация изобутилена с хлористым винилиденом под влиянием γ -излучения при низких температурах осуществляется по карбониевому механизму или, во всяком случае, по механизму, близкому к карбониевому.

Существенный интерес представляло исследование полимеризации в области низких температур других мономеров. В этом отношении наиболее интересной является совместная полимеризация стирола и метилметакрилата, поскольку для этой пары мономеров подробно изучен состав образующихся полимеров в зависимости от механизма полимеризации ⁽⁷⁾.

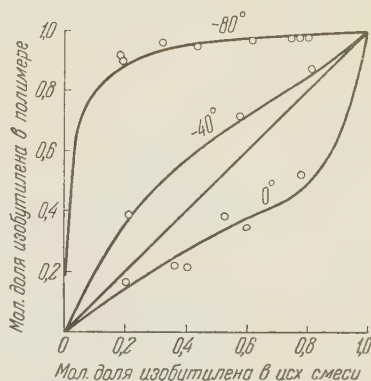


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при полимеризации изобутилена с хлористым винилиденом. Точки — экспериментальные данные; кривые рассчитаны по найденным величинам α и β

Таблица 1

Темп-ра полимеризации, °С	α	β
—78	25	0
—40	1,27	0,21
0	0,03	1,3

Радиационная полимеризация стирола и метилметакрилата при 25° как было показано ранее ⁽⁸⁾, протекает по радикальному механизму. В этом случае эквимолекулярная смесь мономеров образует сополимер, содержащий примерно равные количества каждого компонента. Изучение этой пары мономеров существенно еще и потому, что стирол, как известно, способен полимеризоваться как по радикальному, так и по ионному механизму.

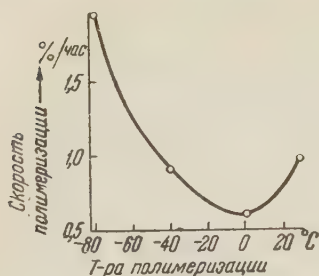


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола от температуры полимеризации

таты приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Из данных табл. 2 следует, что с понижением температуры полимеризации наблюдается существенное уменьшение относительного количества метилметакрилатного компонента в сополимере, что указывает на возрастание доли ионных реакций в этом процессе. В связи с этим интересно то обстоятельство, что при понижении температуры раздельной полимеризации стирола от +25 до -78° скорость полимеризации вначале уменьшается, а в дальнейшем возрастает (рис. 2). При этом скорость процесса при температуре -78° превышает скорость полимеризации при +25°.

Увеличение скорости полимеризации стирола при понижении температуры естественно может быть связано лишь с образованием в системе цепей ионной природы, причем доля ионных и радикальных реакций зависит от температуры реакции. Возможность протекания радиационной полимеризации при низких температурах по ионному (карбониевому) механизму обусловлена, по-видимому, возникновением в системе условий, благоприятствующих увеличению продолжительности жизни ионов, образующихся при воздействии радиации на вещество. Это обстоятельство и является определяющим в образовании в системе цепей ионной природы. В настоящее время нет достаточных данных для детального рассмотрения механизма образования ионных цепей. Этот вопрос является предметом наших дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность акад. С. С. Медведеву за внимание к работе и обсуждение результатов.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
27 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. S. Ballantine, P. Colombo, A. Glines, B. Manowitz, Chem. Eng. Progr. Sympos. Series, 50, № 11, 267 (1954).
- ² Т. С. Никитина, Х. С. Бадасарьян, Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 18.
- ³ W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Wogral, Chem. and Ind., № 38, 1274 (1957).
- ⁴ А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 338.
- ⁵ Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ЖФХ, 21, 1269 (1947).
- ⁶ Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, 1953, стр. 37.
- ⁷ C. Walling, E. R. Briggs, W. Cummings, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 72, 48 (1950).
- ⁸ W. H. Seitzer, R. H. Goeckermann, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 75, 755 (1953).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. А. ГОЛЬДБЕРГ и В. И. ЗАГРАНИЧНЫЙ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛАМИНА ИЗ ДИЦИАНДИАМИДА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 28 VIII 1958)

В последние годы быстро развивается использование меламина (2,4,6-триамино-1,3,5-триазина) для получения пластических масс, которым свойственны высокая механическая прочность, малая электропроводность, водо- и термостойкость. Большое значение в связи с этим приобретает разработка эффективных технологических методов получения меламина.

Применяемые в настоящее время промышленные методы получения меламина из дициандиамида по реакции $3\text{H}_4\text{C}_2\text{N}_4 \rightarrow 2\text{H}_6\text{C}_3\text{N}_6$ характеризуются проведением процесса: а) без растворителя при давлении до 150 кг/см² и температуре до 300°⁽¹⁾; б) с применением растворителей — алифатических спиртов и аммиака при давлении 40 кг/см² и температуре 180°^(2,3); в) с применением жидкого аммиака в качестве растворителя для дициандиамида при давлении 50 кг/см² и температуре 225—230°⁽³⁾.

Всем этим методам свойственны периодичность и малая удельная производительность реакционного объема. Поэтому их использование для крупнотоннажного производства встречает большие затруднения.

В течение 1955—1958 гг. нами был разработан непрерывный метод получения меламина, существо которого состоит в том, что раствор дициандиамида в жидком аммиаке под давлением до 150 кг/см² с большой скоростью прокачивается через интенсивно обогреваемый змеевик, помещенный в электрическую или пламенную печь. При этом превращение дициандиамида в потоке паров аммиака завершается при температуре 500—550°.

Фазовые равновесия в системе меламин — аммиак весьма своеобразны. Недавно И. Р. Кричевским и Г. Д. Ефремовой⁽⁴⁾ было показано, что в этой системе существуют две области трехфазного равновесия твердое тело — жидкость — газ, т. е. система относится к II типу, особенностью которого является пересечение в двух точках (Р и Q) критической кривой равновесия жидкость — пар с кривой растворимости твердого тела в жидкости. На диаграмме, приведенной на рис. 1, показаны две критические точки равновесия жидкость — пар (Р (134°) и Q (245°)), в которых критические явления наблюдаются в присутствии твердого меламина. В областях трехфазного равновесия — на рис. 1 эти области заштрихованы — точки пересечения

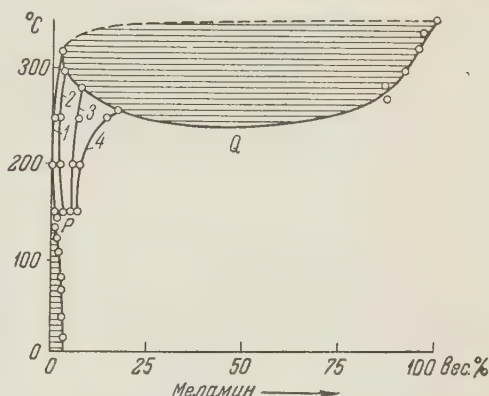


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий в системе меламин — аммиак. Давление: 1 — 200, 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500 кг/см²

изотерм с пограничными кривыми отвечают составам сосуществующих газовой и жидкой фаз в присутствии твердого меламина. Между областями трехфазного равновесия лежит область двухфазного равновесия, для которой показана растворимость твердого меламина в газообразном аммиаке при различных давлениях. Верхняя кривая, ограничивающая высокотемпе-

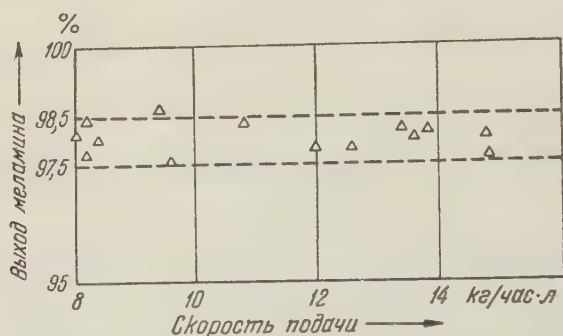


Рис. 2. Выход меламина в зависимости от скорости подачи 50%-го раствора дициандиамида в жидком аммиаке. Температура 500—620°, давление 150 кг/см²

ратурную трехфазную область и нанесенная пунктиром, построена условно, так как при низких давлениях и высоких температурах меламина разлагается.

Как видно из рис. 1, растворимость меламина в жидком аммиаке при температурах меньше чем 134°, а также в газообразном аммиаке при давлении

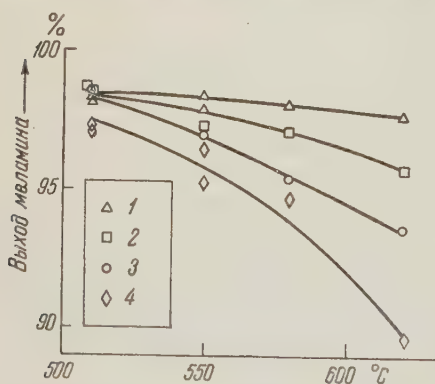


Рис. 3. Выход меламина в зависимости от температуры и давления при постоянной скорости подачи 50%-го раствора дициандиамида в жидком аммиаке. Давление: 1 — 150, 2 — 120, 3 — 90, 4 — 60 кг/см²; скорость подачи 12,0 — 14,8 кг/час·л

нижних до 150 кг/см² и температурах 134—330° весьма невелика. Поэтому в области температур ниже 330° при нагревании достаточно концентрированных растворов дициандиамида в жидком аммиаке должно иметь место образование кристаллов меламина и, как следствие, забивание реакционного змеевика.

Эти затруднения, однако, как показали наши исследования, могут быть сняты, если нагрев раствора дициандиамида в жидком аммиаке производить с такой скоростью, чтобы превращение основной массы дициандиамида осуществлялось при температурах более высоких, чем 330°, т. е. чтобы меламина получался в жидкой и в газовой, но не в твердой фазах.

Нами исследовано влияние основных параметров процесса: температуры, давления и скорости подачи 50%-го раствора дициандиамида в жидком аммиаке на выход меламина. Скорость подачи раствора, отнесенная к 1 л реакционного объема, была выбрана в качестве независимого параметра в связи с тем, что в сложном гетерофазном процессе непрерывного синтеза меламина, когда неизвестны составы и объемы отдельных фаз и закономерности изменения фазовых состояний по ходу процесса, определение времени пребывания реагирующих веществ в реакционной зоне является невозможным. Легко, однако, видеть, что при постоянных температуре и

давлении время пребывания и скорости подачи обратно пропорциональны друг другу.

На рис. 2 приведены данные, из которых следует, что в интервале температур 500—620° и скоростей подачи раствора 8—15 кг/час·л при постоянной концентрации дициандиамида в растворе 50% и давлении 150 кг/см² выход меламина составляет 97,5—98,5% от стехиометрического и от скорости подачи не зависит.

На рис. 3 выход меламина представлен как функция температуры и давления при относительно постоянной скорости подачи раствора 12,0—14,8 кг/час·л. При давлении 150 кг/см² тенденция к снижению выхода меламина с ростом температуры проявляется слабо. С понижением давления уменьшение выхода с ростом температуры становится более заметным. В продуктах реакции обнаруживаются дициандиамид и гуанидин — промежуточный продукт превращения дициандиамида в меламин.

Выше было уже указано, что осуществление описанного процесса становится возможным только при большой скорости нагревания реагирующих веществ до 500—550°. Это обстоятельство, в свою очередь, интенсифицирует процесс в такой мере, что последний начинает лимитироваться не скоростью реакции превращения дициандиамида, но скоростью подвода тепла. Поэтому удельная производительность реакционного объема оказывается в десятки раз большей, чем в указанных выше периодических методах.

Государственный научно-исследовательский и
проектный институт азотной промышленности
г. Дзержинск

Поступило
22 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Kaess, E. Vogel, Chem. Ing. Techn., 26, № 7, 380 (1954). ² M. H. Over, Chem. Eng., 57, № 4, 132 (1950) ³ Brit. Intell. Obj. Subcomm., Fim. Rep. № 1754, (1946). ⁴ И. Р. Кричевский, Г. Д. Ефремова, ЖФХ (1959), в печати.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. В. ГОНЧАРОВ и Е. А. ПРОКОФЬЕВА

О ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ХРОМШПИНЕЛИДОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 27 IX 1958)

В 1939 г., по-видимому, впервые было установлено, что при нагревании хромитовых руд на $320\text{--}1000^\circ$ в среде воздуха и кислорода FeO хромшпинелидов легко, но неполностью, окисляется до Fe_2O_3 ⁽¹⁾. В 1946 г. английские авторы ⁽²⁾, микроскопируя в тонких шлифах обожженные при 1200° хромитовые руды, обнаружили во всех зернах хромшпинелидов непрозрачные включения. По мнению авторов, эти включения появились в результате окисления FeO и выделения твердых растворов $\text{R}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$. При обжиге при 1450° , а также нагревании в восстановительной среде включения заметно исчезали. Все это полностью и однозначно подтвердилось в рентгенографическом исследовании Райта ⁽³⁾.

В отличие от авторов работ ^(2,3), Л. И. Карякин и П. Д. Пятикоп ⁽⁴⁻⁶⁾ идентифицировали под микроскопом выделения в обожженных ($4500\text{--}1700^\circ$) хромшпинелидах (из сарановской и кемпирсайской руд) как гематит и магнетит.

Микроскопируя обожженные ($1400\text{--}1700^\circ$) смеси хромшпинелидов с окисью железа (5 и 10%), эти авторы нашли ⁽⁷⁾, что: а) при нагревании в окислительной среде окись железа полностью входит в виде твердого раствора в состав хромшпинелидов, б) в случае медленного охлаждения избыточная окись железа частично выделяется в виде иголочек гематита, переходящих затем в магнетит и в) при закалке, а также обжиге выше 1700° не наблюдается выделений свободных окислов железа.

Ввиду противоречивости и неожиданности некоторых данных по фазовым превращениям хромшпинелидов при нагревании мы предприняли попытку подойти к решению этого вопроса на более широкой экспериментально-методической основе, чем это имело место ранее.

Химический состав хромшпинелидов, выделенных для работы из сарановской и кемпирсайской хромитовых руд путем обработки последних 40% фтористоводородной кислотой, приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Химический состав хромшпинелидов (в процентах)*

Хромшпинелид	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	П. п. п.	Сумма
Сарановский	—	0,59	19,87	44,44	1,64	21,89	0,28	11,46	Увелич. веса	100,17
Кемпирсай- ский	0,36	0,21	11,55	61,05	н. н.	12,50	0,21	14,15	0,48	100,51

* Аналитик М. Е. Борадачева

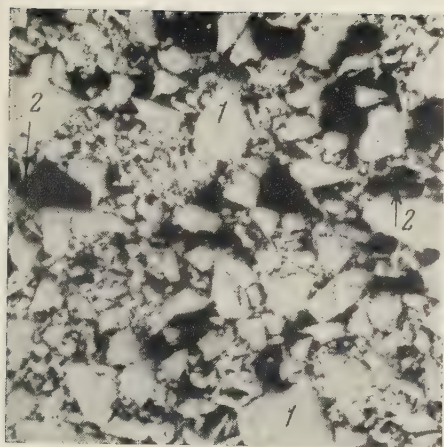


Рис. 1. Образец С-0-14 (сарановский хромшпинелид без добавки Fe_2O_3 , обожженный при 1400°); отраженный свет; $225\times$.
1 — зерна хромшпинелида, 2 — поры

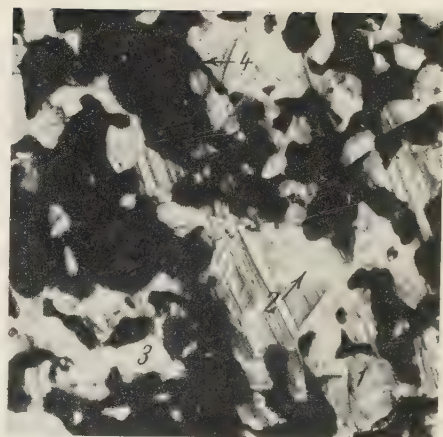


Рис. 2. Образец С-35-16 (сарановский хромшпинелид с добавкой 35% Fe_2O_3 , обожженный при 1600°); отраженный свет; $225\times$. 1 — зерна хромшпинелида, 2 — «иглообразные» выделения, 3 — пластинчатые выделения, 4 — поры

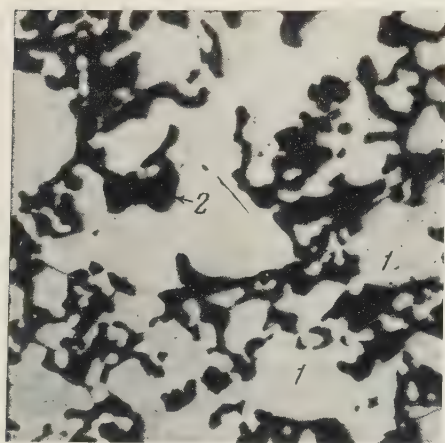


Рис. 3. Образец С-35-17 (сарановский хромшпинелид с добавкой 35% Fe_2O_3 , обожженный при 1700°); отраженный свет; $225\times$. 1 — зерна хромшпинелида, 2 — поры



Рис. 4. Образец С-35-17 после отжига при 900° ; отраженный свет; $750\times$. 1 — зерна хромшпинелида с «иглообразными» выделениями, 2 — поры

Состав шихт, из которых прессовали образцы под давлением 1000 кг/см², введен в табл. 2. Образцы обжигали в криптоловой электропечи при 0—1700° с одночасовой выдержкой в среде аргона и воздуха; охлаждение — медленное (вместе с печью) — закалка в воде непосредственно после выдержки.

Определения FeO и Fe₂O₃, полученные частично в табл. 3, показали, что при медленном охлаждении как в среде воздуха, так и в среде аргона происходит значительное окисление FeO, причем в первом случае оно интенсивнее, и во втором. Окисление в среде аргона вызывалось подсосами воздуха, ввиду недостаточной герметичности печи.

Под микроскопом в полированных шлифах все образцы сложены только зернами хромшпинелида, которые в случае ряда обжигов с медленным охлаждением неоднородны: в них наблюдаются «иглообразные», пластинчатые и изометричные выделения с более высокой отражательной способностью. «Иглообразные» выделения располагаются взаимно параллельно или пересекаются (см. рис. 1 и 2).

Таблица 2

Состав шихт для изготовления образцов (в процентах)

Образец	Хромшпинелид		Окись железа *
	сарановский	кемпирсайский	
C-0	100	—	—
C-10	90	—	10
C-35	65	—	35
K-0	—	100	—
K-10	—	90	10
K-35	—	65	35

* Окись железа марки ч. д. а.

Таблица 3

Содержание FeO и Fe₂O₃ в образцах до и после обжига (в процентах)*

Образец	Среда обжига	Охлаждение	До обжига		После обжига					
			FeO	Fe ₂ O ₃	при 1500°		при 1600°		при 1700°	
					FeO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
0	Аргон	Медленное	21,85	1,64	4,36	20,27	4,53	20,08	9,72	14,31
0	Воздух	Закалка	21,85	1,64	н. о.	н. о.	13,85	11,13	17,21	7,10
-35	Воздух	Медленное	14,21	36,06	3,63	46,65	3,39	45,14	н. о.	н. о.
-35	Аргон	Медленное	14,21	36,06	9,06	40,22	4,12	46,36	7,03	42,00
-35	Воздух	Закалка	14,21	36,06	18,32	31,99	18,19	30,12	17,10	31,19
-0	Воздух	Медленное	12,50	н. н.	4,59	10,28	н. о.	н. о.	5,61	8,65
-0	Аргон	Медленное	12,50	н. н.	7,40	5,66	6,31	6,87	10,92	1,75
-0	Воздух	Закалка	12,50	н. н.	11,86	1,27	н. о.	н. о.	9,95	3,04
-35	Воздух	Медленное	8,11	35,11	3,30	40,54	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
-35	Аргон	Медленное	8,11	35,11	4,18	38,16	3,27	40,03	8,49	33,28
-35	Воздух	Закалка	8,11	35,11	16,83	25,70	н. о.	н. о.	18,84	23,91

* Аналитик М. Е. Борадачева.

В целом количество выделений меняется от 2—3 до 35—40 объемн. % в образцах С их больше, чем в образцах К.

В образцах С-0, С-10 и С-35, обожженных при 1400°, выделения отсутствуют или очень редки, а при 1500 и 1600° их количество возрастает. В аналогичных образцах К выделения фиксируются при 1400 и 1500°. После обжигов на 1700°, независимо от условий их проведения, выделения исчезают. Однако после четырехчасового отжига при 900° образца С-35, ранее обожженного при 1700°, в нем появляется большое количество характер-

ных выделений (см. рис. 3 и 4). Отжиг играет в данном случае роль достаточно медленного охлаждения.

Выделения отсутствуют также во всех образцах после обжига с закалкой. Единичные исключения из этой закономерности (С-10, К-10 и К-35, обожженные при 1400°) объясняются дефектами заковки.

Необходимо подчеркнуть, что указанные выше выделения фиксируются в образцах К-О, обожженных при 700, 900, 1200 и 1300° в воздушной среде, как с медленным охлаждением, так и с закалкой.

На рентгенограммах обожженных образцов были обнаружены линии хромшпинелида и установленной Райтом фазы R_2O_3 , которая выделяется в его зернах и представляет твердые растворы Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и Al_2O_3 (см. табл. 4).

Таблица 4

Рентгенометрические данные для фазы R_2O_3 в обожженных образцах

№№ линий	Обожженные образцы		$Fe_2O_3^*$		$Cr_2O_3^*$		$Al_2O_3^*$		Синтезированный твердый раствор со- става $Fe_2O_3 \cdot 2Cr_2O_3$	
	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
1	1	3,66—3,67	2	3,68	5	3,62	4	3,48	2	3,66
2	1—4	2,66—2,69	10	2,69	7	2,67	5	2,55	10	2,69
3	1	2,19—2,20	2	2,20	3	2,17	8	2,08	6	2,19
4	1—2	1,82—1,86	6	1,84	5	1,81	4	1,74	5	1,83
5	1—2	1,474—1,481	5	1,485	6	1,465	4	1,401	7	1,476
6	1—4	1,434—1,448	5	1,452	5	1,432	5	1,370	6	1,443

Значения I и d для Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и Al_2O_3 заимствованы из работы (9).

Как известно, величина a_0 шпинелидов возрастает с увеличением в них содержания FeO (магнетита) и уменьшается с растворением полуметаллических окислов. Следовательно, при отсутствии в образцах фазы R_2O_3 и избытка полуметаллических окислов (против $RO : R_2O_3 = 1$) надо ожидать уменьшения a_0 . С другой стороны, выделение фазы R_2O_3 не исключает возможности частичного растворения полуметаллических окислов шпинелидом, что, разумеется, должно сказаться и на значении a_0 . На основании данных табл. 5 можно

Таблица 5

Величина a_0 , количество линий фазы R_2O_3 и содержание FeO в образцах, обожженных и медленно охлажденных в среде аргона

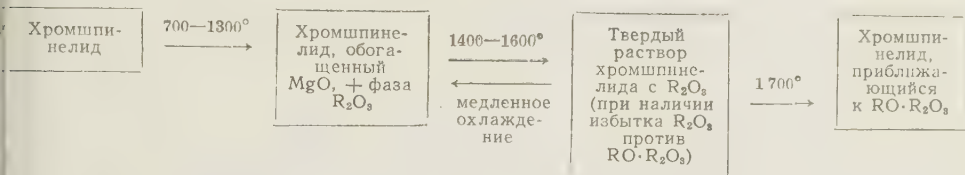
Образец	Сырые			1400°			1500°			1600°			1700°		
	a	b	в	a	b	в	a	b	в	a	b	в	a	b	в
С-0	8,29	—	21,89	8,23	—	6,09	8,25	2	4,36	8,24	1	4,53	8,24	—	9,7
С-10	—	—	19,67	8,26	—	11,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
С-35	—	—	14,21	8,30	3	16,14	8,29	6	9,06	8,27	6	4,12	8,25	—	7,0
К-0	8,29	—	12,50	8,28	1	4,95	8,29	1	7,40	8,29	1	6,31	8,30	—	10,9
К-10	—	—	11,24	8,28	3	4,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—
К-35	—	—	8,11	8,28	3	3,25	8,28	2	4,18	8,28	—	3,27	8,29	—	8,4

Примечание. a — a_0 ; б — количество линий фазы R_2O_3 ; в — содержание FeO.

отметить, что эта зависимость в общем хорошо выражена на образцах С. Для образцов К a_0 меняется, как правило, в пределах ошибок измерений, что следует объяснить в конечном счете сравнительно невысоким содержанием FeO в кемпирсайском хромшпинелиде.

Как видно из предыдущего, фаза R_2O_3 в обожженных при $1400-1600^\circ$ и медленно охлажденных хромшпинелидах и их смесях с окисью железа должна рассматриваться как вторичное, вызванное окислением новообразование, в отличие от первичной фазы, появляющейся при нагревании до 1400° (1385° — точка перехода Fe_2O_3 в Fe_3O_4 на воздухе при атмосферном давлении (*)). Это обстоятельство со всеми вытекающими из него следствиями не принималось во внимание в цитированных выше работах.

Полученные здесь данные позволяют предложить следующую предварительную схему качественных фазовых превращений хромшпинелидов при нагревании в окислительной среде:



Это схема остается также справедливой для спеков хромшпинелидов с окисью железа (до 35%) в интервале $1400-1700^\circ$.

В работе принимали участие С. П. Шмитт-Фогелевич и Г. Г. Мельникова.

Ленинградский институт
огнеупоров

Поступило
27 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Конописки, F. Caesar, Ber. Deutsch. Keram. Ges., 20, H. 8, 367 (1939).
² G. R. Rigby, G. H. B. Lovell, A. T. Green, Iron and Steel Inst., Spec. Rep., № 32, 43 (1946).
³ J. R. Rait, Iron and Steel Inst., Spec. Rep., № 32, 175.
⁴ Л. И. Карякин, П. Д. Пятикоп, ДАН, 102, № 3, 601 (1955).
⁵ Л. И. Карякин, П. Д. Пятикоп, Зап. Всесоюз. Минерал. общ., сер. 2, ч. 84, в. 4, 459 (1955).
⁶ П. Д. Пятикоп, Л. И. Карякин, Зав. лаб. № 6, 700 (1956).
⁷ Л. И. Карякин, П. Д. Пятикоп, Огнеупоры, № 4, 166 (1956).
⁸ R. G. Richards, White, Trans. Brit. Ceram. Soc., 53, № 4, 233 (1954).
⁹ А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М.—Л., 1952.

В. Е. ПЛЮЩЕВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СПОДУМЕНА С СУЛЬФАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 22 IX 1958)

Возможность разложения минералов лития солями щелочных металлов была установлена в результате минералогических исследований еще в 80-х годах прошлого столетия. Однако важность этих исследований для технологических целей не была своевременно осознана. Только более двадцати лет спустя было предложено спекание литиевых минералов с солями щелочных металлов с целью перевода лития в растворимую форму с последующим получением тех или иных его соединений. При этом выяснилось, что лучшие результаты достигаются при применении сульфатов щелочных металлов.

Особое значение приобрело спекание литиевых минералов с K_2SO_4 , так как было установлено, что все литиевые минералы взаимодействуют с K_2SO_4 при температуре до 1500° (в зависимости от природы минерала) причем образуется Li_2SO_4 , легко извлекаемый из спеков водой.

Переработке литиевых минералов спеканием с K_2SO_4 было посвящено огромное количество работ и патентов; однако особенно много исследований было выполнено для лепидолита и важнейшего минерала лития — сподумена, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, или $LiAl(Si_2O_6)$.

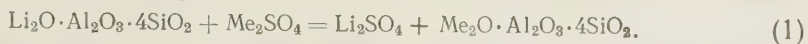
Реакция между сподуменом и K_2SO_4 протекает почти количественно, многие исследователи высказывали мнение, что она представляет собой обменное разложение, в результате которого образуется лейцит, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, или $KAl(Si_2O_6)$. Однако это мнение не было подкреплено какими-либо исследованиями и доказательствами и принималось как весьма удобное, тем более, что имеется внешняя минералогическая аналогия формул сподумена и лейцита. К тому же реакция спекания сподумена с K_2SO_4 судя по литературным данным (¹⁻⁷), проходила вполне удовлетворительно и настоящей необходимости в уточнении механизма реакции не было.

Между тем ясно, что уже одно предположение об образовании лейцита из сподумена находится в противоречии со старыми представлениями о обмене ионами в процессе взаимодействия сподумена с K_2SO_4 , подобно тому, который имеет место в пермутитном методе очистки воды. Совершенно очевидно, что уже в силу резкого различия в величине ионных радиусов лития ($0,78 \text{ \AA}$) и калия ($1,33 \text{ \AA}$) и необходимости проведения процесса при высоких температурах подобные аналогии нельзя признать удачными.

Взаимодействие между сподуменом и Na_2SO_4 изучалось также с чисто технологической целью, в стремлении заменить K_2SO_4 (полностью или частично) на Na_2SO_4 , что могло бы удешевить процесс. Однако несмотря на то, что имеются указания (⁸) о принципиальной возможности замены K_2SO_4 на Na_2SO_4 , даже частичная замена одного реагента на другой в практике различных производств себя совершенно не оправдала.

На причину неудач замены K_2SO_4 на Na_2SO_4 несколько проливает свет работа Е. С. Бурксера и А. П. Рутмана (⁹), в которой авторы сделали попытку изучить процесс спекания сподумена с сульфатами щелочных метал-

ов. Спекание осуществлялось при температурах несколько более низких, чем температура плавления соответствующих сульфатов, а количество продуктов в реакции со сподуменом соответствовало 10% избытку по отношению к необходимому по реакции:



Было установлено, что с увеличением атомного веса катиона сульфата с увеличением ионного радиуса воздействие сульфатов на сподумен увеличивается; Na_2SO_4 , таким образом, оказывается наименее эффективным реагентом.

Авторы исследования склонны были рассматривать реакцию взаимодействия сподумена с сульфатами с учетом лишь закона действующих масс и не изучили природу твердых фаз — продуктов этого взаимодействия.

Учитывая, что метод получения соединений лития, основанный на спекании сподумена с K_2SO_4 , в технологическом отношении является наиболее простым, сохраняет до настоящего времени свое значение⁽⁹⁾ и обладает рядом преимуществ перед другими методами и потенциальными возможностями для дальнейшего усовершенствования, мы предприняли первоначально исследование реакции взаимодействия сподумена при высоких температурах именно с K_2SO_4 .

Предварительное изучение реакции взаимодействия между β -сподуменом с K_2SO_4 в области 700—1100° при различных соотношениях компонентов показало, что образование Li_2SO_4 начинается уже при 700° и протекает в твердой фазе; лишь выше 1100° явление спекания частиц шихты уступает место процессу сплавления, способному привести к уменьшению перехода лития в растворимую фазу. Наряду с литием при спекании β -сподумена с K_2SO_4 в растворимую форму переходит и натрий (в виде Na_2SO_4).

При этом нами было установлено, что ярко выраженная способность сподумена вступать при высоких температурах в реакцию с различными солями не сопровождается тенденцией к распаду минерала на ряд фаз с образованием растворимых алюминатов и силикатов. Таким образом, β -сподумен оказывается удобным исходным материалом для ряда высокотемпературных синтезов.

Поэтому в дальнейшем по общей методике было изучено взаимодействие сподумена с другими сульфатами щелочных металлов.

Основная часть работы выполнена на термически обогащенном сподумене (β -сподумене) состава: Li_2O 5,44, Na_2O 3,20, Al_2O_3 28,33, SiO_2 62,60 и CaO 11 вес.%; K_2O нет; потери при прокаливании 0,20 ($\Sigma = 99,86$). Степень измельчения была такова, что 90% частиц минерала проходило через сито 50 меш.

Исследование реакции взаимодействия между β -сподуменом и сульфатами щелочных металлов проводилось при различных соотношениях компонентов, переменной продолжительности спекания и в широком диапазоне температур.

Во всех опытах сподумен тщательно смешивался с рассчитанным количеством чистого сульфата (Me_2SO_4), и затем готовая шихта переносилась в порундизовые тигельки, в которых и вносилась в муфельную печь, нагретую до заданной температуры. По окончании опытов содержимое тиглей многократно обрабатывалось водой под механической мешалкой для удаления всех растворимых солей (контроль — по иону SO_4^{2-}). Растворы после одной обработки спеков во всех случаях содержали литий, натрий (из сподумена), а также тот элемент, сульфат которого был взят в избытке на реакцию:



где $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ или Cs .

Анализ на присутствие в растворах алюминия и растворимой SiO_2 дал отрицательный результат в случаях спекания сподумена с K_2SO_4 , Rb_2SO_4 и Cs_2SO_4 , но не Na_2SO_4 .

Оставшиеся после водной обработки спеков нерастворимые остатки высушивались, прокаливались и подвергались силикатному анализу, а также термическому, оптическому и рентгенофазному исследованию. В результате этого исследования было установлено, что реакция (2) носит общий характер для взаимодействия β -сподумена с сульфатами щелочных металлов, имеющих температуру плавления выше 1000° : K_2SO_4 (1069°), Rb_2SO_4 (1074°) и Cs_2SO_4 (1019°). При этом взаимодействии в отсутствие расплава образуются Li_2SO_4 (с примесью других сульфатов) и одна нерастворимая фаза — алюмосиликат того или иного щелочного металла. Синтезированные нами по реакции (2) алюмосиликаты идентифицированы как лейцит, алюмосиликат рубидия (не найденный в природе рубидиевый аналог лейцита) и поллучит (см. табл. 1).

Таблица 1

Данные по идентификации алюмосиликатов калия, рубидия и цезия, полученных синтезом на основе β -сподумена

Простейшая формула алюмосиликата	Рассчитано для $Me[AlSi_2O_6]$, %	Найдено для $Me[AlSi_2O_6]$, %	Средний показатель преломления n'	Область и характер термического эффекта на кривой нагревания
$K[AlSi_2O_6]$ (лейцит)	K_2O 21,59 Al_2O_3 23,36 SiO_2 55,05	K_2O 21,40 Al_2O_3 23,51 SiO_2 55,17	$1,508 \pm 0,003$	619 — 640° Эндотермический, обратимый
$Rb[AlSi_2O_6]$ (алюмосиликат рубидия)	Rb_2O 35,33 Al_2O_3 19,27 SiO_2 45,40	Rb_2O 35,18 Al_2O_3 19,39 SiO_2 45,49	$1,526 \pm 0,003$	1055 — 1068° Экзотермический, необратимый
$Cs[AlSi_2O_6]$ (поллучит)	Cs_2O 43,72 Al_2O_3 16,77 SiO_2 39,51	Cs_2O 43,60 Al_2O_3 16,90 SiO_2 39,63	$1,514 \pm 0,003$	Полиморфизм отсутствует

Рентгенофазовым анализом образование новых алюмосиликатов в нерастворимых остатках обнаруживается уже в опытах, проведенных при $900-950^\circ$, однако для полного завершения реакции (для получения вполне однофазных остатков) лучше проводить реакцию при более высокой температуре и при применении избытков сульфатов щелочных металлов.

Алюмосиликаты, некоторые характеристики которых даны в табл. 1, специально получены в таких условиях, в которых было обеспечено полное превращение β -сподумена в другие алюмосиликаты (температура 1000° , соотношение между β -сподуменом и Me_2SO_4 равно 1 : 1 по весу, что значительно превышает теоретически необходимое на реакцию (2) количество Me_2SO_4).

Иначе протекает реакция между β -сподуменом и Na_2SO_4 . Первоначально незначительное замещение лития в сподумене натрием заметно усиливается начиная с 900° за счет появления расплава (Na_2SO_4 плавится при 884°). Однако, наступающая затем ликвидация расплавленного Na_2SO_4 , сплавление частиц минерала в камнеобразную массу и растворение в расплаве Na_2SO_4 сподумена как такового с образованием сподуменового стекла, — все эти явления приводят к замедлению скорости и, наконец, к прекращению реакции. Это предопределяет непригодность Na_2SO_4 к самостоятельному использованию для получения Li_2SO_4 из сподумена.

Заметим, что использование смесей K_2SO_4 и Na_2SO_4 , а также ретурных солей, образующихся в производственном процессе получения соединений лития и представляющих собой низкоплавкие смеси, может быть допустим

ым в очень ограниченном масштабе. Но оно не может, конечно, ни улучшить условия вскрытия сподумена, ни повысить переход лития в растворимую форму. Вскрытие сподумена K_2SO_4 всегда эффективнее вскрытия любыми смесями, содержащими компонент с заметно более низкой температурой плавления, чем K_2SO_4 .

В заключение следует указать, что образование Li_2SO_4 и нерастворимых алюмосиликатов протекает также и при взаимодействии с сульфатами щелочных металлов природного сподумена (α -модификация), что было установлено специальными опытами. Однако механизм процесса в данном случае таков, что взаимодействие α -сподумена с Me_2SO_4 протекает через промежуточную стадию превращения α - в β -модификацию, изученную ранее (¹⁰).

Возможность получения соединений лития из сподумена в процессе спекания его природной α -модификации с K_2SO_4 , как известно, с успехом использовалась в промышленности. Эта возможность весьма существенна для технологии соединений лития, так как она придает сульфатному процессу универсальный характер, поскольку β -модификация образуется в том же процессе спекания α -сподумена с K_2SO_4 . Можно, таким образом, осуществлять спекание с K_2SO_4 штуфного сподумена или флотационного концентрата, не прибегая к специальному получению концентрата β -сподумена. Это обстоятельство весьма выгодно отличает сульфатный метод, например, от сернокислотного метода (¹¹), в котором можно использовать лишь β -модификацию сподумена.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Соболев, В. В. Лотов, П. И. Асосков, Редкие металлы, в. 3, 47 (1932); в. 4—5, 41 (1932); в. 6, 33 (1932). ² J. H. Frydlander, Rev. produits chim., 3, 97, 161 (1930). ³ Е. С. Бурксер, Р. В. Фельдман, З. М. Лисянская, Редкие металлы, в. 1—2, 52 (1932). ⁴ З. М. Лисянская, Т. В. Иванова, Редкие металлы, в. 3, 38 (1933). ⁵ Е. С. Бурксер, Редкие металлы, в. 5, 39 (1935). ⁶ Е. С. Бурксер, А. П. Рутман, Укр. хим. журн., 9, 446 (1934). ⁷ А. А. Голинский, Литиевые соли и металлический литий, Утилизация отходов в тяжелой промышленности, 3, 1936, стр. 307. ⁸ Г. П. Александров, ЖПХ, 17, 183 (1944). ⁹ Б. А. Сахаров, Хим. наука и пром., 1, 529 (1957). ¹⁰ Г. Г. Уразов, В. Е. Плющев, И. В. Шахно, ДАН, 113, 361 (1957). ¹¹ R. Harder, R. Nielsen, M. Herre, Ind. and Eng. Chem., 43, 2636 (1951).

С. Г. БУКИЯ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ ДЕССКОЙ СВИТЫ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 19 IX 1958)

В процессе крупномасштабной геологической съемки Абхазии и Сванетии автором настоящего сообщения собран материал, позволяющий датировать десскую свиту триасом.

Десская свита играет существенную роль в геологическом строении Верхней Сванетии и Абхазии. В верхней Сванетии она распространена в основном в бассейнах рек Ингури и Цхенис-цхали, в их верховьях, где выходы ее располагаются в ядрах крупных антиклиналей. В Абхазии выходы десской свиты образуют неширокую полосу вдоль фронтальной линии главного надвига южного склона Главного Кавказского хребта от р. Ненскра до р. Ацгара.

Десская свита впервые была выделена в 1932 г. в ущелье р. Ингури Г. П. Агалиным⁽¹⁾, назвавшим ее «свитой метаморфических сланцев». На основании собранной им фауны, определенной Н. Н. Яковлевым как *Lithostrotion aff. bashkiricum* Parna, *Chaetetes radians* Fischer., Г. П. Агалин датировал ее нижним карбоном.

Б. В. Залесский и С. С. Кузнецов⁽²⁾, подробно изучившие литологию десской свиты в 1935—1936 гг., считали, что она должна быть отнесена не только к карбону, но и к более древним слоям палеозоя. Ими же она и была названа «десской свитой».

Некоторые из последующих исследователей десской свиты (например^(4, 5)) придерживались мнения о ее каменноугольном возрасте. П. Д. Гамкрелидзе относил ее к триасу и верхнему палеозою.

Основываясь на данных изучения фораминифер и амфипор в образце темно-серого мраморизованного известняка, отобранном В. П. Петровым в Горной Абхазии у кочевки Ахей, С. С. Кузнецов и А. Д. Миклухо-Маклай⁽³⁾ пришли к выводу, что десская свита содержит в нижней части отложения среднего и верхнего девона, а в верхней — карбона.

Присутствие аналогов десской свиты в коренном залегании в районе кочевки Ахей нашими наблюдениями не подтверждается. Здесь линзы темно-серых известняков, сильно кальцитизированных, наблюдаются среди филлитов и кварцитов, возраст которых предположительно нижнепалеозойский.

Уместно отметить, что на всех изданных геологических картах Кавказа десская свита отнесена к нижнему карбону, а в Стратиграфическом словаре, изданном в 1956 г., — к среднему и верхнему девону и карбону.

На основании материалов наших многолетних детальных съемок и региональных палеогеографических исследований мы еще в 1953 г. пришли к заключению о триасовом возрасте десской свиты. Результаты работ 1957 г. окончательно убедили нас в этом.

В 1957 г. нами произведено детальное изучение разреза десской свиты на южном крыле антиклинали Хумпрери, по шоссе на правом берегу р. Ингури. В этом разрезе, в котором мощность десской свиты составляет около 1600 м, мы расчленили ее по литологическим признакам на три под-

свиты: нижнюю — мощностью до 475 м, среднюю — до 590 м и верхнюю — до 540 м.

За отсутствием в разрезе макро- и микрофауны в целях определения возраста свиты было произведено изучение спор и пыльцы.

Приводим описание разреза в восходящей последовательности.

Н и ж н я я п о д с в и т а

1. Мрамор и мраморизованные известняки, по простиранию переходящие в темно-серые мелкозернистые окварцованные песчаники. На лежащем боку пластами мрамора чередуются темно-серые слюдистые пльчатые глинистые сланцы. В них обнаружены спикулы губок, сетчатая водоросль и многоклеточные кутикулы. Мощность 75 м
2. Песчаники сильно окварцованные, темно-серые, и кварциты. По простиранию к этой пачке приурочены пластовые жилы кварцевых диоритов Мощность 30 м
3. Сланцы темно-серые, черные, кремнистые, сильно метаморфизованные, с прослоями мелкозернистых окварцованных песчаников. В сланцах обнаружены обломки спикул губок, фюзен (?) и единичные остатки пыльцы хвойных Мощность 35 м
4. Окварцованные песчаники темно-серые, мелко- и тонкозернистые. Здесь наблюдаются витреновые и фюзенизированные растительные остатки. По простиранию этой пачки наблюдаются в ней пластовые жилы кварцевых диоритов Мощность 110 м
5. Песчаники толстослоистые, серого и светло-серого цвета, разнозернистые, окварцованные, с прослоями кремнистых сланцев, и линзы доломитизированных известняков. По простиранию в этой пачке наблюдаются линзы мелкогалечниковых конгломератов Мощность 95 м
6. Песчаники темно-серые, мелкозернистые, сильно окварцованные, с тонкими прослоями темно-серых кремнистых сланцев и роговиков. Встречаются спикулы губок и остатки микрофауны Мощность 130 м

С р е д н я я п о д с в и т а

7. Сланцы метаморфизованные, темно-серые, черные, с прослоями песчаников, сильно окварцованных, мелкозернистых, темно-серых. Обнаружены единичные споры cf. *Cyclina glabra* Mal., остатки лишайников и мелкий витрен. Мощность 130 м
8. Сланцы темно-серые, черные, кремнистые, с тонкими прослоями окварцованных песчаников. Здесь обнаружена пыльца *Cyclina glabra* Mal., *Cyclina punctata* Mal., *Caytonia* sp. Мощность 91 м
9. Сланцы темно-серые, метаморфизованные, с редкими, но маломощными прослоями песчаников мелкозернистых, окварцованных. Встречаются водоросли, гифы грибов, обломки спикул губок, кутикулы, а из пыльцы — группа древних спор cf. *Cyclina glabra* Mal. Мощность 369 м

В е р х н я я п о д с в и т а

10. Песчаники окварцованные, серые и темно-серые, разнозернистые Мощность 90 м
11. Пластовая интрузия светло-серого кварцево-сиенитового диорита (кварцевый монзонит?) Мощность 40 м
12. Чередование песчаников, окварцованных, серых и темно-серых, мелкозернистых, и черных кремнистых сланцев Мощность 75 м
13. Песчаники толстослоистые, средне- и крупнозернистые, темно-серые, сильно окварцованные. По простиранию в этой пачке встречаются линзы мелкогалечниковых конгломератов Мощность 100 м

14. Чередование толстослоистых крупнозернистых, серых, сильно окварцованных песчаников и темно-серых кремнистых, значительно метаморфизованных сланцев. Наблюдаются линзы микроконгломератов. Мощность 85 м

15. Песчаники мелко- и среднезернистые, темно-серые. Мощность 40 м

16. Песчаники толстослоистые, сильно окварцованные, средне- и мелкозернистые с прослоями темно-серых, черных кремнистых сланцев и с несколькими секущими жилами кварцевого диорита и линзами мелкогалечниковых конгломератов и мраморизованных известняков. В этой пачке обнаружены споры *Medullina* cf. *minuscule* Mal. и *Podozomites*, спикулы губок, кутикулы, лишайники и мелкие остатки витрена. Мощность 110 м

По определению В. С. Малявкиной, в неполном спектре образца из 8-й пачки, помимо типично триасовых форм — *Cyclina glabra* Mal. и *C. rufotata* Mal., присутствуют еще пыльцевые зерна *Caytonia*. Остатки кэйтониевых по отпечаткам встречаются лишь начиная с рэтского яруса. Микроспоры кэйтониевых появляются раньше — с карнийского яруса. Поэтому отложения десской свиты, начиная с 8-й пачки, не могут быть древнее верхнетриасовых. В 16-й пачке встречены микроспоры рэтского облика *Medullina* cf. *minuscule* Mal. и микроспора *Podozomites*, которая встречается обычно начиная с рэтского яруса до неокома (вельда) включительно. Следовательно, в десской свите по спорово-пыльцевым комплексам точно выделяется верхний триас в пачках от 8-й до 16-й. Повсеместно десская свита, в том числе и 16-я пачка нашего разреза, покрывается трансгрессивно с угловым несогласием фаунистически охарактеризованным нижним лейасом.

В пачке же 7-й обнаружена микроспора *Cyclina glabra* Mal., встречающаяся от нижнего до верхнего триаса.

Возраст более древних отложений (нижняя подсвита), лишенных спорово-пыльцевых комплексов, не устанавливается, однако можно предполагать, что нижняя граница десской свиты не выходит за пределы нижнего триаса, так как в описываемых отложениях пермских форм не встречается вообще и, кроме того, по всему разрезу десской свиты не наблюдается следов прерыва в отложении или несогласия, а петрографическое исследование пород от подошвы до кровли указывает на идентичность условий осадконакопления.

В 1957 г. на северном склоне хр. Бахылд Д. Г. Джигаури, проводивший там геологическую съемку, обнаружил в средней подсвите десской свиты многочисленную фауну: *Halobia* aff. *molucana* Wan., *Hal. superba* May. var. *timorensis* Krumb., *Pseudomonotis ochotica* Kayr. var. *ambigua* Tell., *Pseud.* cf. *iwonovi* Bittn., *Monotis* aff. *solinaris* Defs., *Cassianella* sp. n., *Pinna* sp. n.? *Ceratites* sp., *Phleboteris* sp. и др. (определение К. Ш. Нубидзе).

Любезно предоставленные нам Д. Г. Джигаури данные определения собранной им макрофауны полностью подтверждают верхнетриасовый возраст верхней и средней подсвит десской свиты.

Относительно возраста нижней подсвиты нельзя с уверенностью утверждать, относится ли она только к среднему триасу или же, что менее вероятно, охватывает и нижний триас.

Геологическое управление
при Совете Министров ГрузССР

Поступило
12 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. П. Агалин, Геол. на фронте индустр., № 11—12 (1935) ² Б. В. Залеский, С. С. Кузнецов, Тр. СОПС АН СССР, сер. Закавказск., в. 24 (1940).
³ С. С. Кузнецов, А. Д. Миклухо-Маклай, ДАН, 104, № 6, (1955).
⁴ С. В. Левченко, Тр. СОПС АН СССР, сер. закавказск., в. 24 (1940).
⁵ Б. Ф. Мефферт, Тр. Всесоюз. геол. разв. объедин., в. 349 (1933).

И. П. ВАРЛАМОВ

**КИНЕЛЬСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ В ДОЛИНЕ Р. НУГУША
(ПРАВЫЙ ПРИТОК Р. БЕЛОЙ)**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

В статье освещается строение и возраст комплекса отложений, выполняющих переуглубленную часть долины р. Нугуша на том участке, где река пересекает передовые горные гряды Ю. Урала, между с. Привольным и В. Ташевым. Данный комплекс впервые вскрыт на этом участке бурением до покровом апшеронско (?) - четвертичных отложений в 1955—1957 гг. Кинельские отложения здесь были выделены автором на основании их весьма большого литологического сходства с так называемым кинельским комплексом пород, описанным А. В. Миртовой⁽²⁾ в долине р. Белой, преимущественно по материалам бурения. Изучение разрезов, вскрытых многочисленными скважинами в долине р. Нугуша, а также данные палинологического исследования кернового материала, произведенного Моревой Гайгеровой (Всесоюзный геологический институт), позволили более или менее определенно выяснить стратиграфическое положение кинельских отложений.

Кинельский комплекс пород в пределах рассматриваемой части долины Нугуша, как и в долине р. Белой, представлен двумя толщами, связанными друг с другом постепенным переходом.

Нижняя толща (базальная) сравнительно маломощная (не более 15 м), сложена в основном гравийно-галечным материалом, с включением отдельных валунов. Заполнителем в породе является обычно серый, голубоватым оттенком, и желтовато-светло-серый глинистый песок или глинок. Состав галечного материала разнообразный. В большинстве случаев преобладают гальки кварцитовидных песчаников, известняков, кремней, кварцитов и реже кварца и других пород. Иногда встречаются гальки, сложенные из древних «немых» свит Урала. Окатанность обломочного материала весьма разнообразная. В самой нижней части разреза этой толщи обломочный материал представлен в основном крупными (до глыб включительно) слабо окатанными и угловатыми обломками известняков, песчаников, алевролитов и аргиллитов, слагающих «коренное» ложе Нугушской котловины.

Возраст нижней толщи определяется по данным спорово-пыльцевого анализа, произведенного Гайгеровой. В этой толще обнаружен спорово-пыльцевый комплекс следующего состава: *Sphagnum*, *Picea*, *Pinus*, *Ta-rodaceae*, *Juglangaceae*, *Carya*, *Alnus*, *Betula*, *Tilia*, *Caprifoliaceae*, *Myriophyllum* и др. По заключению Гайгеровой, данный комплекс, вне сомнения, можно датировать третичным возрастом, а значительный процент пыльцы травянистых растений позволяет отнести его к миоцену — низам миоцена.

Верхняя толща кинельских отложений по сравнению с нижней обладает значительной мощностью (до 32 м) и большим литологическим разнообразием. При тщательном изучении разрезов скважин выяснилось, что

она представлена в двух пресноводных фациях, постепенно переходящих одна в другую в направлении от центральной части древнего ложа долины в сторону левого склона последней.

Первая фация является русловой. Образования этой фации выполняют лишь наиболее переуглубленную часть древней долины р. Нугуша и представлены преимущественно песчаными алевроитами и алевроитово-глинистыми песками с включением отдельных галек, гравия и редко валунов, с линзовидными прослоями гравийно-галечного материала и тонкослоистых глин в основном серой и желтовато-серой окраски.

Верхняя толща кинельских отложений за пределами древнего ложа долины представлена, по-видимому, в основном в озерной фации. Об этом косвенно свидетельствует то, что слагающие здесь верхнюю толщу довольно плотные пластичные глины (преимущественно серой, зеленой и голубовато-зеленой окраски) содержат прослой торфа и бурого угля. В глинах нередко встречаются черные точечные вкрапления, известковистые стяжения, также раковины пресноводных моллюсков *Bithynia tentaculata* L., *Valvata piscinalis*, *Planorbis* и др.

Из образцов нижней части разреза верхней толщи рассматриваемых образований В. А. Моревой определен довольно обильный спорово-пыльцевой комплекс (скважина № 205). В этом комплексе из пыльцы хвойных преобладающей является пыльца сем. Pinaceae, единично присутствует пыльца *Tsuga* и, возможно, *Glyptostrobus*. Мелколиственные в этом комплексе представлены *Salix*, *Alnus*, *Betula*. Большое разнообразие в древесной группе создает пыльца пород тургайского типа: *Quercus*, *Ulmaceae*, *Ulmus*, *Acer* и др.; в единичных зернах присутствует пыльца *Castanea*, *Juglandaceae*, *Viburnum* и др. В группе трав преобладают степные (*Artemisia*, *Chenopodiaceae* и др.), водные и прибрежно-водные (*Typhaceae*, *Sparganium* и др.). По предположению В. А. Моревой, возраст данного комплекса соответствует низам плиоцена.

Другие спорово-пыльцевые комплексы, встреченные в образцах верхней толщи кинельских отложений, по сравнению с вышеописанным характеризуются меньшим разнообразием видового состава (особенно древесной группы пород). Возраст их датируется В. А. Моревой предположительно как верхнеогеновый.

Сравнивая спорово-пыльцевые комплексы, встреченные в кинельских отложениях долины р. Нугуша, с данными палинологического изучения кайнозойских образований Южно-Уральского бурого угольного бассейна, полученными Н. Н. Сиговой⁽³⁾ и др., можно определенно говорить о том, что эти комплексы ближе всего стоят к верхнемиоценовому и плиоценовому спорово-пыльцевым комплексам, выделенным для обширной территории Южного Предуралья. Н. Н. Сигова показывает, что характерные черты нижнемиоценового комплекса повторяются и в среднемиоценовом, тогда как последний резко отличается от верхнемиоценового, имеющего большое сходство с плиоценовым комплексом.

Вместе с тем, Г. В. Вахрушевым⁽⁴⁾ установлено, что в Южном Предуралье, в пределах восточной окраины которого располагается рассматриваемая часть долины р. Нугуша, описываемые породы залегают с размытыми на угленосных глинах миоцена (эти глины, как уточнилось позже, имеют нижне-среднемиоценовый возраст). По данным этого же исследователя А. П. Тяжевой⁽⁴⁾, А. В. Миртовой⁽²⁾ и др., нижний пресноводный (кинельский) комплекс пород, выполняющий переуглубленную часть долины р. Белой в среднем течении ее, несогласно перекрывается морскими аккумулятивными образованиями.

Состав спорово-пыльцевых комплексов, обнаруженных в кинельских отложениях долины р. Нугуша сотрудниками Всесоюзного научно-исследовательского геологического института, заключение этих исследователей о возрасте названных комплексов, а также большое сходство последних с комплексами верхнего миоцена и плиоцена Южного Предуралья (по стра

играфическому положению кинельских пород района среднего течения р. Белой) дают основание с некоторой уверенностью полагать, что возраст кинельских отложений, развитых в долине р. Нугуша, соответствует верхнему миоцену, нижнему и среднему плиоцену. Нижняя толща (гравийно-галечная) кинельского комплекса пород имеет, вероятно, в основном верхнемиоценовый возраст, а верхняя (глинистая и песчано-алевритовая) — нижне-среднеплиоценовый.

Как известно, кинельские отложения Башкирии, мощность которых в долине р. Белой достигает 200 м и более, А. В. Миртовой⁽²⁾ датировались средним плиоценом. Однако приведенные данные, по-видимому, свидетельствуют о том, что нижняя возрастная граница этих отложений может соответствовать даже верхнему миоцену.

Горно-геологический институт
Башкирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
19 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. В. Вахрушев, Уч. зап. Саратовск. гос. унив., **15**, в. 2 (1940). ² А. В. Миртова, Уч. зап. Казанск. унив., **3**, кн. 6 (1951). ³ Н. Н. Сигова, Тр. ВСЕГЕИ Сер. палеонтол., 1952. ⁴ А. П. Тяжева, К изучению третичных отложений планшето 121, 131, 141 и 151 пятиверстной карты Урала, Уфа, 1937.

В. И. КОНИВЕЦ

О ФАЦИАЛЬНОМ СОСТАВЕ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АЛДАНО-ОЛЕКМИНСКОГО ВОДОРАЗДЕЛА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

Угленосные отложения Алдано-и Олекминского водораздела составляют западную часть Южно-Якутского угольного бассейна.

Литологическим изучением угленосных пород в центральной части бассейна занималась Т. А. Ишина, которая выполнила для Чульмаканского участка литологическое описание пород, выделила соответствующие типы фаций и обосновала предложенную ею схему выделения свит. Кратко угленосные породы восточной части описаны Дзевановским (^{2,3}); угленосные породы западной части изучались в известной мере В. Г. Дитмаром и М. М. Гапеевой.

Литологическое изучение угленосных пород западной части Южно-Якутского угольного бассейна автором проводилось впервые.

В процессе работ нами подробно изучались и послойно описывались по коренным обнажениям породы угленосной толщи. Особое внимание при этом обращалось на выявление литогенетических признаков пород, которые в комплексе характеризуют условия осадкообразования (¹).

К числу ведущих литогенетических признаков пород относятся структура, текстура, минеральный состав, окраска породы, остатки фауны, распределение и форма сохранности растительных остатков, характер контактов слоев и минеральные включения.

Тип слоистости свидетельствует о динамике среды, минеральный состав указывает на области сноса терригенного материала, минеральные включения типа конкреций выявляют химизм водной среды, в которой происходило осадкообразование.

Угленосные отложения представлены гравелитами, песчаниками, с прослоями и линзами конгломератов; алевролитами и аргиллитами, с подчиненными им прослоями и пластами углей. Породы очень плотные и твердые.

Определения найденных в породах остатков флоры, произведенные З. П. Просвиряковой, указывают на принадлежность угленосной толщи к средней — верхней юре. Угленосные осадки изучаемого водораздела тождественны отложениям Центрального района, где Т. А. Ишиной кроме сходных растительных остатков были обнаружены пресноводные пелелиподы, отнесенные Г. Г. Мартинсоном к ферганоконхам, позволяющим датировать возраст осадков средне-верхнеюрским.

Юрские отложения с резким угловым несогласием залегают на сильно-дислоцированных кристаллических породах докембрия в южной части бассейна и согласно, с перерывом перекрывают толщи кембрия на севере.

В составе угленосной толщи участвуют континентальные образования. Нижняя часть толщи сложена грубообломочным материалом. Выше по разрезу осадки более мелкозернистые и часто углистые, с приуроченными к ним прослоями и пластами углей.

Еще выше по разрезу тонкозернистые осадки вновь сменяются более грубозернистыми, и начинается новый ритм в осадконакоплении. Наличие

в угленосной толще последовательно сменяющих одна другую ритмично построенных крупных пачек позволяет выделить в угленосной толще 4 макроритма и произвести дальнейшее стратиграфическое расчленение угленосных отложений на соответствующие макроритмам (снизу вверх) Юхтинскую, Чульманскую, Дурайскую и Гонгринскую свиты.

Анализ первичных литогенетических признаков позволил выделить в угленосных образованиях отложения пролювиально-аллювиальных, озерно-пойменных и болотных фаций.

Фации пролювия и руслового аллювия. К отложениям пролювия и аллювия, или речного русла, относятся главным образом конгломераты, гравелиты и крупно-, а иногда и среднезернистые песчаники. Породы этой фации обладают крупнозернистым строением, угловатой или слабоокатанной формой зерен и плохой сортировкой терригенного материала. Гранулометрический состав пород разнообразен и крайне изменчив. Подчиненное положение среди этих отложений занимают конгломераты полимиктовые, залегающие в базальной части юхтинской свиты, и олигомиктовые, встречающиеся в виде отдельных прослоев вышерасположенных горизонтов разреза. Галька конгломератов, размерами 3—8, реже 12—15 см, состоит из гнейсов, гранитогнейсов, кварцитов, различных кремнистых и измененных жильных разностей пород. Преобладает галька хорошо окатанной поверхностью. Цементом конгломератов служит песчано-глинистый материал, нередко подвергшийся явлениям вторичного кварцевания. Слоистости в конгломератах, растительных остатков и ископаемой фауны не наблюдается.

Внутриформационные олигомиктовые конгломераты более высоких горизонтов состоят из гальки алевролитов и аргиллитов с песчано-глинистым составом цемента. В них наблюдаются мелкие и более крупные растительные остатки.

Аналогичные разности пород в Центральном районе Т. А. Ишиной отнесены к отложениям речного русла.

Конгломераты Западного района по комплексу литогенетических признаков и сходству с аналогичными отложениями Центрального района нами относятся к пролювию — фациям конусов выноса временных потоков. Часть конгломератов, характеризующихся неровным по размыву нижним контактом, принадлежит к отложениям аллювия и составляет фацию речного потока.

Гравелиты, крупнозернистые песчаники и некоторые разности среднезернистых песчаников, слагающие нижние части свит, составляют более распространенную группу русловых отложений, весьма изменчивого гранулометрического состава, с угловатой или полугловатой формой обломков и особенно плохой сортировкой терригенного материала. Слоистость в них более крупная, косая, однонаправленная — в нижних горизонтах свит — и аналогичная по типу, но более мелкая — выше по разрезу.

Остатков ископаемой фауны в породах этой группы не обнаружено. Наблюдается большое количество крупных и мелких растительных остатков, представленных обугленными обрывками стеблей, ветвей и частей стволов деревьев с самым различным их расположением. Происхождение растительных остатков аллохтонное. Нижние контакты слоев неровные и часто со следами размыва. Переходы к вышележащим слоям ровные и постепенные.

Разнообразие гранулометрического состава, преобладание косой, главным образом однонаправленной слоистости, наличие большого количества крупных обугленных растительных остатков и отсутствие фауны являются признаками, указывающими на отложение осадка в условиях однонаправленного движения водного потока (речного русла). Удельный вес отложений этих фаций в толще незначителен.

Озерно-пойменные фации. В эту сложную группу входят отложения озерных фаций, пойменных фаций и всех переходных между

ними разностей. Наиболее распространенными здесь являются полимиктовые и реже аркозовые мелкозернистые песчаники и более тонкие алевроит-аргиллитовые разности. Крупно- и среднезернистые песчаники имеют подчиненное значение.

Породы обладают непостоянством гранулометрического состава, отличаются лучшей сортировкой и окатанностью обломочных зерен, особенно вверх по разрезу, хотя форма зерен пород и продолжает еще оставаться угловатой и полуугловатой. В некоторых песчаниках и алевролитах наблюдается кварц шестоватой формы с заостренными регенерированными концами обломков.

Породы характеризуются различными типами слоистости. Мелкозернистые песчаники обладают волнистой и горизонтальной слоистостью. Среди алевролитов чаще проявляется тонкая горизонтальная и реже волнистая слоистость. По рр. Усмуну и Алдану в песчаниках наблюдались знаки ряби. Форма знаков ряби симметричная (отношение длины волны к амплитуде около 4), указывающая на отложение песчаников в условиях волновых колебательных движений прибрежной части озера.

Иногда в песчаниках и часто в алевролитах наблюдается горизонтальная, в большинстве случаев мелкая слоистость, обусловленная чередованием микрослоев различного литологического состава, а иногда присыпкой мелкого растительного детрита или расположением более крупных углефицированных растительных остатков аллохтонного и автохтонного происхождения. Автохтонные растительные остатки представлены хорошо сохранившимися вертикальными корневыми остатками, обычно наблюдаемыми в породах почвы угольного пласта. Аллохтонные растительные остатки представлены хорошо сохранившимися отпечатками листьев папоротника и хвой, которые указывают на внутриаллохтонный тип накопления. Имеются и более мелкие пылеватые растительные остатки, претерпевшие до своего захоронения длительный путь переноса. Фауны не обнаружено. Границы переходов слоев четкие и ровные.

К некоторым слоям алевролитов приурочены образования сингенетических известковистых конкреций, обычно небольших размеров, сфероидальной и реже плоскоэллипсоидальной формы, с расположением в виде прерывистой цепочки по наслоению породы.

Существуют еще пачки переслаивающихся песчаников, алевролитов и аргиллитов с прослоями гравелитов и поясками мелкой гальки. Характерной их особенностью является лучшая окатанность обломочного материала и чередование слоев с мелкой слоистостью — горизонтальной и косой разных наклонов ($15-50^\circ$). Мощность слоев колеблется от 20 до 30 см в одних и 0,3—5,0 см у других пачек с чередованием слоев различного литологического состава. Границы переходов между слоями ровные и отчетливо выраженные. Этот комплекс нами вначале относился к отложениям прибрежной части озера. Но правильнее, пожалуй, данные осадки считать отложениями дельты озера. Озерно-пойменные фации в угленосной толще имеют преобладающее значение.

Фации болот. В составе болотных отложений присутствуют алевролиты, аргиллиты, их углистые разности и пласты углей. Породы этой группы обладают наибольшим значением, так как с ними связаны процессы торфонакопления и образования пластов угля. В болотных фациях выделяются отложения болот без торфонакопления и болот с торфонакоплением.

Алевролиты и аргиллиты являются доминирующими. Ими слагаются более высокорасположенные части макроритмов. Состоят они из мелкозернистых и тонкоотмученных зеленовато-серых, серых, темно-серых и почти черных, неслоистых пород, обладающих комковатым сложением. Окраска пород зависит от степени насыщения их углистым веществом. Сортировка терригенного материала в них слабая. Лучшей сортировкой обладают породы данной фации в дурайской и гонгринской свитах. В составе пород

наблюдаются регенерированные обломки кварца и идиоморфные новообразованные зерна свежего микроклина.

Аргиллитовые разности представлены обычно тонкокристаллической пелитовой массой, пропитанной бурым, разложившимся органическим веществом. Пелитовая масса в них состоит из криптокристаллического каолинита. В осадках наблюдаются желвакообразные, плоские и линзовидные конкреции сидеритов и бурых железняков и обугленных растительных остатков. По комплексу признаков эти осадки отнесены нами к фациям болот без торфонакопления.

Фации болот с торфонакоплением представлены углями. Угли гумусовые, черные, блестящие и полублестящие, плотные, с раковистым изломом. Микроскопическое изучение, проведенное И. Э. Вальц, показало, что угли представлены клареновым и кларено-дюреновым составом и обладают полосчатым или однородным строением. По степени углефикации они являются каменными, слабоспекающимися и спекающимися, пригодными для металлургического топлива. В заключение отметим некоторые общие черты угленосных пород, характеризующих стадии пройденного ими развития. Угленосные отложения обладают высокой плотностью и твердостью пород. В ряде алевроитовых слоев наблюдаются желвакообразные и линзовидные конкреции сидеритов и бурых железняков. Присутствуют новообразования идиоморфных и свежих зерен полевых шпатов и вторичные формы регенерированных зерен кварца. Отмечаются явления перекристаллизации цемента, с развитием в породах вторичного гидрослюдистого кальцитового и особенно кремнистого цемента.

Структурные, текстурные и прочие литогенетические признаки свидетельствуют о том, что угленосные осадки в своем развитии прошли стадию диагенеза⁽⁶⁾ и несут следы последующего эпигенетического их изменения⁽¹⁾.

Накопление осадка происходило в зоне обширного краевого прогиба в условиях следующей палеогеографической обстановки. Отложения аллювиальных озерно-пойменных и болотных фаций объединяются в комплексы фаций, или сервии⁽⁵⁾. Выделяются сервии речных долин, сервии озер с развитием застойных водоемов и дельт; сервии болот. Обстановки сервий группируются в более крупные ландшафтные единицы, или нимии горного склона (расположенного в области примыкания к Становому поднятию, аллювиальной равнины и доло-склона) — пологой, прилегающей с севера части Алданского щита.

Комплекс нимий составляет формацию материка, в обстановке которого и происходило накопление угленосных отложений Южной Якутии.

Лаборатория геологии угля
Академии наук СССР

Поступило
8 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Н. Ботвинкина, Тр. Инст. геол. наук, в. 139, угольн. сер., № 4 (1953).
² Ю. К. Дзевановский, Сов. геол., № 1 (1940). ³ Ю. К. Дзевановский, Матер. ВСЕГЕИ, общ. сер., № 9 (1949). ⁴ А. Г. Коссовская, Н. В. Догвиненко, В. Д. Шутов, ДАН, 116, № 2 (1957). ⁵ Д. В. Наливкин, Учение о фациях, 1 и 2, Изд. АН СССР, 1956. ⁶ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, 15 (1957).

И. А. КОРОБКОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФАУНИСТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ БУЧАКСКОЙ И КИЕВСКОЙ СВИТ ЮЖНОЙ УКРАИНЫ

(Представлено академиком С. И. Мирновым 20 IX 1958)

В 1956 г. главным геологом Южно-Украинской геологической экспедиции Ю. Б. Бассом были переданы мне для изучения керны многочисленных буровых скважин. В процессе определения видового состава моллюсков из указанных кернов подтверждено широкое развитие на территории Южной Украины пород бучакской, киевской и харьковской свит. Установлено, что видовой состав моллюсков бучакской и киевской свит здесь имеет существенные особенности видовых ассоциаций, характерных для этих свит, развитых в более северных районах. При монографическом изучении моллюсков бучакской и киевской свит Южной Украины были обнаружены виды, до сих пор не находимые в палеогеновых отложениях СССР, а также эндемичные виды и разновидности.

Видовой состав моллюсков бучакской свиты Южной Украины сравнительно беден. Он включает следующие 36 видов и разновидностей, принадлежащих к 21 роду: *Collonia* aff. *marginata* Lamk., *Tympanotonos cinctus* Brug., *Tympanotonos nostratus* sp. n., *T. nostratus* sp. n. var. *mutabileformis* var. n., *T. nostratus* sp. n. var. *mira* var. n., *T. nostratus* sp. n. var. *multisulcata* var. n., *T. nostratus* sp. n. var. *exacta* var. n., *Potamides angulosus* Lamk., *Pyrazus multivaricosus* sp. n., *P. cf. angulatus* Soland., *Orthochetus leufroyi* Desh., *Turritella imbricata* Lamk., *Calyptrea apertus* Soland., *C. lamellosa* Desh., *Hemiconus* sp., *Roxania* sp., *Lucina* cf. *elegans* DeFr., *L. sulcata* Lamk.; *L. albella* Lamk., *L. cf. consobrina* Desh., *Tellina rostralis* Lamk., *Laevicardium porulosum* Soland., *L. gigas* DeFr., *Pitar herberti* Desh., *P. triquetrorotundus* sp. n., *P. nitida* Desh., *Marcia secundata* Desh., *M. deleta* Desh., *M. bernay* Cossm., *M. texta* Lamk., *Linopsis granulata* Lamk., *Trinacria media* Desh., *T. crassa* Desh., *Anomia tenuistriata* Desh., *Ostrea* sp., *Corbula ficus* Soland., *Sphenia cuneocorbuloides* sp. n.

Из перечисленных видов 13 впервые констатированы на территории СССР. 4 эндемичных вида, один из которых имеет 4 разновидности. Как показал анализ стратиграфического распространения видов, все они (за исключением эндемичных) входят в комплекс, характерный для средне-эоценовых отложений Западной Европы. Интересно отметить, что 4 вида были встречены в алайской свите Средней Азии, также относящейся к среднему эоцену. Несомненно тесная связь данного комплекса с бучакским комплексом более северных районов Украины. Эта связь выражается в наличии 11 общих видов. Менее тесная связь обнаруживается с комплексом видов киевской свиты, а еще менее — каневской свиты. Характерно, что в породах бучакской свиты Южной Украины встречены только моллюски и редкие мелкие фораминиферы.

Значительно более богатый и более разнообразный состав фауны киевской свиты. Здесь помимо многочисленных моллюсков встречаются в большом количестве мелкие фораминиферы, а также, хотя и реже, нуммулиты. Среди последних мною определены: *Nummulites variolarius* Lamk., *N. aff. variolarius* Lamk., *N. incrassatus* de la Harpe, *N. orbigny* Gold., *N. globulus* Leym. определение последнего вида произведено по одному эк-

емпляру и нуждается в подтверждении). Кроме того, в породах киевской свиты встречены представители следующих групп организмов: Flagellata — *Coccolithophoridae*; Coelenterata — *Heliastrea*, *Dendrophyllia*, *Balanophyllia*; Echinoidea — обломки панцирей и иглы; Vermes — трубки *Serpula*, следы жизнедеятельности; Bryozoa — обрывки сеток *Membraniporidae*; Brachipoda — *Cistella* (= *Argyrotheca*) *cornuta* Desh., Crustacea — многочисленные остракоды, по определению М. И. Мандельштама включающие *Scizocythere depressiformis* Mand., *S. quoxidiana* Mand., *Trachyleberis flabellus* Mand., *T. scabra* Mand., *T. macropora* Bosq., *T. favorabilis* Mand., *T. sigmoidea* Mand., *T. fistulosa* Mand., *T. vicinalis* Mand., *T. optaxis* Mand., *T. finitiva* Mand., *T. limbata* Bosq., *T. alternis* Mand., *Aequacytheridea listenta* Bosq., *Potocypris ovalis* Mand., *Bairdioppilata bulloidea* Mand., *B. uniformis* Mand., *B. uncata* Mand., *Bairdioppilata* sp.; Crustacea — обломки панцирей и клешни крабов. В одном из кернов обнаружены остатки *Harpactocarcinus* sp.; Pisces — чешуя мелких рыб, зубы акулы (имеются зубы *Odontaspis*). Среди многочисленных моллюсков монографически изучены следующие виды: *Fissurella incerta* Desh., *Tectus margaritaceus* Desh., *Gibbula* sp., *Delphinula calcar* Lamk., *Nerita angustomoidea* sp. n., *N. angustomoidea* sp. n. var. *raricostata* var. n., *Turritella imbricata* Lamk., *T. oppenheimi* Newton., *Mesalia nicopoliana* sp. n., *M. nicopoliana* sp. n. var. *elongata* var. n., *Tamiris ukraine* Mich., *Vermetus spiruleus* Lamk., *Amputillina patula* Lamk., *Sinum clatratum* Gmelin, *Calyptrea aperta* Soland., *C. lamellosa* Desh., *Xenophora agglutinans* Lamk., *Trivia* sp. (*T. aff. pedicularis* Desh.), *Eocypraea inflata* Lamk., *E. globularis* Edw., *Rimella fissurella rimosa* Sol. var. *labrosa* Sow., *Athleta depauperata* Sow., *Athleta suturalis* Hyst, *Athleta* sp., *Clavilithes noae* Chemn., *Hemiconus* sp., *Roxonia* sp., *Nucula subovata* Orb., *N. mixta* Desh., *N. bisulcata* Sow., *N. similis* Sow. var. *trigona* Sow., *Lucina* cf. *menardi* Desh., *Codakia* (?) *concentrica* Lamk., *Corbis lamellosa* Lamk., *Chama lamellosa* Lamk., *Ch. calcarata* Lamk., *Tellina striatissima* Desh., *Laevicardium porulosus* Soland., *L. ex gr. granulosum* Desh., *Laevicardium gigas* Defr., *Nemocardium parille* Desh., *Astarte nystana* Nyst, *Crassatella fuchsi* Slodk., *C. gibbosula* Lamk., *C. ex gr. plumbea* Chemn., *Cardita inexplorata* sp. n., *Cardita* sp. (*C. «crassa»* Desh.), *C. acuticostata* Lamk., *Glans calcitrapoides* Lamk., *Miocardiopsis carinata* Desh., *Pitar sulcata* Desh., *Atopodonta conformis* Desh., *Marcia texta* Lamk., *Arca biangula* Lamk., *Barbatia sabuletorum* Desh., *B. appendiculata* Sow., *B. scabrosa* Nyst, *B. (Plagiarca) lucidoides* sp. n., *Barbatia* sp., *Pecunculus pectinatus* Defr., *Limopsis granulata* Lamk., *Vulsella angusta* Desh., *V. deperdita* Lamk., *V. minima* Desh., *Pinna* cf. *margaritacea* Lamk., *Pinna* sp., *Anemia* sp., *Chlamys solea* Desh., *Ch. cornea* Sow., *Ch. infumata* Lamk., *Ch. biarritzenesis* Arch. var. *subtripartita* Arch., *Ch. multistriata* Desh., *Spondylus radula* Lamk., *S. bifrons* Münst., *Sp. buchi* Phil., *Ostrea ex gr. plicata* Sol., *O. bavarica* Mayer var. *kievensis* Korob., *O. cymbiola* Desh., *Gryphaea gryphina* Lamk., *G. gigantea* Sol., *Modiolus modioloides* Bell., *M. elegans* Sow., *Corbula aulacophora* Morlet, *C. ficus* Sol., *C. lamarecki* Desh., *Dentalium grande* Desh., *D. fissura* Lamk.

Большинство из перечисленных видов обнаружено в нижних слоях киевской свиты. Это преимущественно виды, распространенные как в среднеэоценовых, так и в верхнеэоценовых отложениях Западной Европы. Среди них имеются виды, характерные для ледского яруса Ахалцихского района Грузии и ряда районов Украины. Здесь же отмечен *Nummulites variolarius* Lamk.

Верхние слои киевской свиты содержат менее разнообразный комплекс видов моллюсков, в котором большее значение приобретают мономарные двусторонки, а в целом — виды, обычные для верхних горизонтов верхнеэоценовых отложений как Западной Европы, так и СССР.

А. Я. КРЫЛОВ, Ю. И. СИЛИН и А. В. ЛОВЦЮС

ВОЗРАСТ ГРАНИТОИДОВ СЕВЕРНОЙ ЗОНЫ ТЯНЬ-ШАНЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 25 VIII 1958)

Для северной зоны Тянь-Шаня до последнего времени опубликовано только небольшое число определений возраста пород аргоновым методом (² ⁵). Эти результаты относятся, главным образом, к району хребта Терской-Алатау. Часть из них была получена без анализа изотопного состава аргона, выделенного из пород, и, следовательно, недостаточно обоснована. В настоящее время мы располагаем значительно большим материалом. Анализы сделаны с определением изотопного состава аргона, но они по-прежнему относятся к породам, а не мономинеральным фракциям.

Применение непосредственно горных пород для определения их возраста аргоновым методом иногда вызывает возражения. Эти возражения основываются на том, что по слюдам и полевым шпатам, взятым из одного и того же пегматитового тела или выделенным из одной и той же породы, возраст часто получается различным, а именно, по слюдам, особенно по мусковиту, возраст обычно выше на 10—20%. В связи с этим некоторые исследователи считают, что для определения возраста аргоновым методом можно применять только слюды, полевые же шпаты и гранитоиды дают заниженный возраст.

В гранитоидах главными калийсодержащими минералами являются полевые шпаты и слюды, причем роль первых во многих случаях значительно больше. Некоторые гранитоиды вообще не содержат слюды, а там, где она есть, — ее обычно меньше, чем полевых шпатов. Тем не менее уже сейчас получены сотни определений возраста непосредственно по гранитам, причем результаты для гранитов одних и тех же массивов и разновозрастных им гранитов других массивов, как правило, довольно близки между собой. Колебания возраста здесь обычно не больше (а в ряде случаев и меньше), чем для любого другого метода и минерала. Следовательно, результаты, полученные по породам, устойчивы и хорошо сравнимы между собой.

В данной статье мы приводим результаты определения возраста гранитоидов северной зоны Тянь-Шаня, полученные непосредственно по породам аргоновым методом (табл. 1). В северном и центральном Тянь-Шане распространены преимущественно каледонские гранитоиды, составляющие, вероятно, более 90% всех гранитоидов данной зоны. Среди каледонских гранитоидов преобладают серые, часто порфиоровидные граниты и гранодиориты первой фазы (основных пород мы здесь не рассматриваем). Граниты второй фазы — красные аляскитовые, внешне весьма похожие на герцинские граниты, что часто приводит к недоразумениям при определении их возраста.

Герцинские гранитоиды представлены аляскистыми гранитами, граносиенитами и сиенитами. Древние протерозойские граниты встречаются довольно редко. Возможно, что эти граниты и не протерозойские, а нижнепалеозойские (салаирские). Представлены они своеобразными, иногда

Место взятия образцов	К, %	$\frac{\text{см}^3}{\text{г}} \cdot 10^{-3}$	Возраст, млн лет	Место взятия образцов	К, %	$\frac{\text{см}^3}{\text{г}} \cdot 10^{-3}$	Возраст, млн лет
I. Протерозойские (?) (салаирские) гранитоиды				б) Красные граниты			
Герской-Алатау, Сары-Джас	3,85	8,27	465	Кокомерен	3,83	6,36	370
Герской-Алатау, Оттук	3,26	7,9	510	Кокомерен	3,54	5,44	345
Герской-Алатау, Оттук	3,72	8,67	500	Кокомерен	4,27	6,94	360
Киргизский хребет, Ак-Чулак	3,52	8,37	510	Каракиче	4,24	7,03	370
				Керегеташ	2,81	3,92	315
Среднее значение возраста ~ 500 млн. лет				Кунгей-Алатау			
II. Каледонские гранитоиды Терской-Алатау				а) Серые граниты и гранодиориты:			
а) Серые граниты и гранодиориты				Курумду	2,56	3,79	335
Карагуджур	3,49	5,14	330	Талдысу	3,64	5,15	310
Алабаш	4,70	7,28	345	Кутерга	3,84	5,69	335
Тоссор	3,21	4,62	325	б) Граниты красные			
Барскаун	3,43	5,09	330	Курумду	3,95	5,76	325
Барскаун	3,01	4,82	355	Заалийский Алатау (серые граниты и гранодиориты)			
Джыргалан	3,73	5,73	345	М. Алмаатинка (Горельник)	2,92	4,42	340
Тургень	3,27	5,19	355	М. Алмаатинка (Медео)	2,20	3,63	365
Тургень	3,25	4,96	340	Б. Алмаатинка (верховье)	3,86	6,39	365
Хр. Терской Алатау (сборная проба)	3,58	5,31	335	Б. Алмаатинка (средн. течение)	2,16	3,56	365
б) Красные аляскитовые граниты				Б. Алмаатинка (сборн. проба)	2,42	3,88	355
Джаты-Огуз	4,40	6,19	320	Курдай	3,45	5,34	360
Джаты-Огуз	4,45	6,03	310	Киргизский хребет			
Джаты-Огуз	3,52	5,20	340	Серые граниты и гранодиориты			
Джаты-Огуз	3,94	5,72	330	Р. Аспара (сборная проба)			
Барскаун	4,40	6,73	340	Средний возраст каледонских гранитоидов ~ 340 млн. лет	2,07	3,30	355
Барскаун	3,37	4,77	320	III. Герцинские гранитоиды			
Тоссор	4,18	5,73	310	Сары-Майнак, гранит аляскит	3,28	3,66	255
Согуы	4,14	7,25	375	Сары-Майнак, гранит аляскит	2,71	2,93	250
Алабаш	4,42	6,23	320	Сары-Майнак, пегматит	4,40	4,65	240
Алабаш	4,97	7,25	330	Сары-Майнак, гранит (сборная проба)	4,10	4,64	260
Сары-Булак	3,15	4,70	335	Ортокой, гранит-аляскит	2,41	2,35	240
Сары-Булак	3,18	4,83	340	Ортокой, гранит-аляскит	3,98	4,28	250
Сары-Булак	3,53	5,56	350	Ортокой, сиенит серый	6,29	7,45	270
Сары-Булак	3,32	5,21	365	Ортокой, сиенит серый	7,00	8,55	270
Сары-Булак	3,76	5,43	325	Кок-Майнак, граносиенит	4,57	4,65	240
Сусамыр				Кок-Майнак, граносиенит	4,88	6,04	280
а) Серые граниты и гранодиориты:				Ак-Тюз, гранит аляскит	3,92	4,34	255
Ачик-Таш	2,84	4,48	350	Кастек, гранит аляскит	3,81	4,24	255
Туракавак	3,20	5,02	350	Кастек, сиенит	6,14	7,02	260
Агулак	3,12	5,01	355	Средний возраст герцинских гранитоидов 260 млн. лет			
Керегеташ	3,37	5,55	360				

слабо гнейсовидными разностями. Мы опробовали только два участка таких гранитов: в районе Сары-Джас (Терской-Алатау) и у Ак-Чулака (Западная часть Киргизского хребта).

Проанализированные нами пробы недостаточно равномерно распределены по территории северной зоны Тянь-Шаня, но основные районы ими в какой-то мере охарактеризованы. Прежде всего следует отметить сравнительно близкое совпадение определения возраста для гранитоидов каждого цикла.

Как видно из табл. 1, даже крайние отклонения от среднего значения возраста составляют не более $\pm 10\%$. В большинстве же случаев совпадение результатов значительно лучше и не выходит за пределы $\pm 3-5\%$. Таким образом, мы вполне уверенно можем расчленять три интрузивных цикла в северной зоне Тянь-Шаня и достаточно надежно параллелизовать разновозрастные гранитоиды различных структурных частей этой зоны. Граниты первого цикла («протерозойские» или «салаирские») определены недостаточно точно. Данных здесь мало и породы несколько изменены. Возможно, что их возраст несколько занижен.

Следует отметить, что возраст вычислен по старой константе Э. К. Герлинга ⁽¹⁾ $\lambda_h = 7,02 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$. Если применить новую константу $\lambda_h = 5,57 \cdot 10^{-11}$, то значения возраста пород будут больше на 9—8%.

В заключение следует отметить, что полученные возрасты гранитов Каледонского цикла порядка 340 млн. лет хорошо совпадают с многими определениями возраста метаморфических пород данного района. Кроме того, многочисленные определения возраста аркозовых песков и песчаников, образованных из каледонских гранитоидов Тянь-Шаня, дали те же значения порядка 340 млн. лет. Эти вопросы будут изложены в специальных статьях. Здесь мы упоминаем эти факты в связи с тем, что такая однозначность и устойчивость возрастных значений для различных гранитоидов одного цикла, связанных с ними метаморфических пород и образованных из них кластических осадков указывает на самостоятельное значение и широкий круг применения результатов определения возраста непосредственно по породам.

Работа выполнена в лаборатории И. Е. Старика, которому авторы выражают искреннюю благодарность за советы и помощь.

Поступило
30 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. К. Герлинг, М. Л. Яценко, Г. М. Ермолин, В. Г. Баркан, Тр. 3-й сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, М., 1955, стр. 16. ² А. Я. Крылов, там же, стр. 112. ³ А. Я. Крылов, Н. В. Барановская, Тр. 6-й сессии Комиссии по определению абсолютного возраста, М., 1957, стр. 22. ⁴ А. Я. Крылов, Н. В. Барановская, Г. П. Ловцюс, Тр. 5-й сессии Комиссии по определению абсолютного возраста, М., 1958. ⁵ Д. И. Щербаков, Тр. 4-й сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, 1957, стр. 14.

М. П. БАСКАКОВ

ФОСФОРИТОНОСНЫЕ ФАЦИИ В ПАЛЕОЗОЕ КЫЗЫЛКУМОВ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 17 IX 1958)

Бирюза в Кызылкумах была известна уже в далекие времена. Наличие древних выработок в районе Тамдытау указывает на то, что в прошлом проводились и добычные работы на бирюзу.

В наше время в связи с поисково-съемочными геологическими работами в Кызылкумах предпринимались попытки обнаружения исходных фосфорсодержащих пород, за счет которых могли бы образоваться вторичные



Рис. 1. Фотография полированной поверхности образца фосфоритоносного апатитизированного известняка в плоскости, перпендикулярной слоистости

фосфорсодержащие минералы типа алюмофосфатов меди (бирюза). Однако эти попытки до последнего времени не давали положительных результатов.

Нашими работами в 1956 г. были впервые для Кызылкумов обнаружены фосфоритоносные, апатитизированные известковистые сланцеватые породы в районе Ауминзатау. Фосфоритоносные сланцеватые известковистые породы приурочены к верхней части свиты Б силура. В этой части свиты известковистые, нередко битуминозные породы переслаиваются с кремнисто-углеродистыми сланцами.

Нижние части свиты Б слагаются кремнисто-кварцевыми, песчано-алевритовыми сланцами.

Макроскопически фосфоритоносные апатитизированные известняки имеют полосчатую текстуру (рис. 1). Контрастная полосчатость подчеркивается чередованием фосфоритоносного черного известняка с прослойками белого кальцита. Местами наблюдается микроффрировка. Толщина прослоек

варьирует от 1 до 10 мм. Мощность их по простиранию, как видно из рис. 1, изменяется.

Под микроскопом вскрывается кристаллическая структура кальцита, приуроченного главным образом к белой разновидности известняка. Массы черной разновидности сложены колломорфным веществом, среди которого в обилии обнаруживается раскристаллизованный апатит. Кристаллы апатита призматически вытянутой, иногда иглоподобной формы. Нередко образуют лучистые сростки. В отдельных случаях встречаются разветвляющиеся кристаллы. Кристаллы апатита обладают слабо выраженным рельефом, бесцветны, с серыми цветами интерференции. Удлинение отрицательное, одноосные, $N_m = 1,632$; $N_p = 1,629$.

Качественная реакция выделенных кристаллов апатита на фосфор положительная. Рентгеновским анализом устанавливается апатитовая структура исследованного фосфорного минерала. Микрохимический анализ на фосфор показывает, что в черной разновидности известняка положительная реакция на фосфор протекает четко с появлением более интенсивного желтого окрашивания в сравнении с белой разновидностью известняка. Спектральным анализом подтверждается присутствие фосфора в значительных количествах как в черной, так и в белой разновидности известковистой породы.

Химическим анализом в солянокислой вытяжке устанавливается в средней пробе исследованного образца на всю породу 8,25% P_2O_5 . Содержание других компонентов (в процентах) видно из следующих данных (проба № 550)*:

Нерастворимый остаток	11,08	CaO	36,80
Fe ₂ O ₃	1,64	MgO	2,82
MnO	0,05	CO ₂	26,64
P ₂ O ₅	8,25	Потери при прокаливании	
Al ₂ O ₃	9,80	(CO ₂ + H ₂ O + органическая составляющая)	28,00

Анализом определяется значительное содержание F, что дает возможность относить фосфатный минерал к фторапатиту.

Среди элементов примесей обнаруживаются ванадий, кобальт, никель, медь, марганец, цинк, свинец, иттрий, иттербий.

Описанные нами фосфоритоносные битуминозные известняковые образования в комплексе с кремнистыми сланцами по своему типу обнаруживают сходство с фосфоритоносными фациями Скалистых гор и Каратау⁽¹⁾.

Институт геологии
Академии наук УзССР

Поступило
16 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Ш а т с к и й, Тез. докл. совещ. по осадочным породам, в. 2, Изд. АН СССР, 1955.

* Анализ произведен Е. Ф. Касьяновой.

С. Е. ВЕРБОЛОЗ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ДОНБАССА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 17 IX 1958)

Изверженные породы в горных выработках восточной части Донецкого бассейна (как и вообще во всем бассейне) встречаются редко.

Впервые изверженные породы в виде жил керсантита были здесь найдены в 1909 г. П. И. Степановым в выработках Власовского рудника (ныне шахта «Артем») в Шахтинском районе; петрографически они описаны В. И. Орловым⁽²⁾ и Н. А. Игнатьевым⁽¹⁾.

В дальнейшем, с увеличением протяженности горных выработок, изверженные породы были встречены и в других шахтах района, а именно на шахте № 5 (г. Новошахтинск) и на шахте им. Красина (около г. Шахты). На шахте № 5 изверженные породы были встречены в горных выработках 1945—1957 гг. при разработке пласта i_3 «Несветаевского», а затем нижележащего пласта i_3 «Лутугинского». Пласт i_2 уже отработан, и наблюдать эти породы в выработках сейчас невозможно. В выработках по пласту i_3 дайка изверженной породы встречена во многих местах (уклон № 1, транспортный и людской ходки, штреки №№ 101, 103, 105, 106 и другие выработки — см. рис. 1); в некоторых из них дайку можно наблюдать и в настоящее время. В выработках по пласту i_3 она прослежена на расстоянии около 700 м. В штреке № 106, где она была осмотрена весной 1957 г., мощность ее по низу штрека около 2 м. Кверху жила расщепляется (рис. 2). Жила является вертикальной, но в некоторых местах она изгибается.

Жила сложена андезитовым порфиритом*, у контакта с аргиллитами подвергшимся значительному изменению. Андезитовый порфирит состоит из основной массы и вкрапленников. Основная масса сложена идиоморфными,

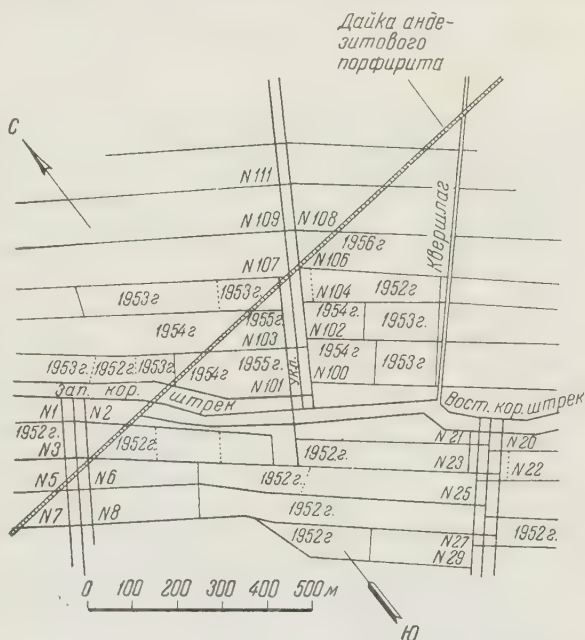


Рис. 1. План горных выработок по пласту i_3 с указанием расположения дайки андезитового порфирита (шахта № 5, Несветаевский район Донбасса)

* Петрографическое описание пород произведено С. И. Малиновым.

сильно вытянутыми лейстами среднего плагиоклаза (андезин №№ 36—38) величиной от 0,08 до 0,25 мм. Они разбросаны в основной массе беспорядочно и не имеют какой-либо определенной ориентировки. Лейсты довольно сильно замещены микрозернистым карбонатом (кальцит); в тех, которые сохранились свежими, ясно прослеживается зонарное строение. Они сложены двойниками по альбитовому, реже по альбит-карлсбадскому законам.

Кроме лейст плагиоклаза в небольшом количестве встречаются чешуйки биотита величиной до 0,1 мм с характерным плеохроизмом: N_g — красновато-коричневый, N_p — желтовато-буроватый. В основной массе нередко включения неправильных, а иногда и идиоморфных зерен титаномагнетита величиной до 0,06 мм, полностью замещенных лейкоксеном.

Промежутки между кристаллами перечисленных минералов заполнены вулканическим стеклом, которое в образце № 5 почти не изменено, если

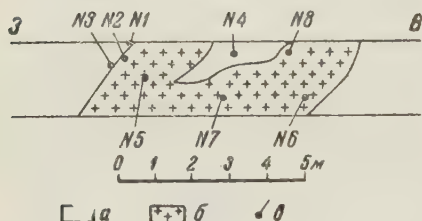


Рис. 2. Зарисовка дайки андезитового порфирита по штреку № 106 шахты № 5 Несветаевского района (штрек пересекает дайку диагонально к ее простиранию, поэтому на зарисовке мощность дайки показана увеличенной против нормальной). *а* — аргиллит, *б* — андезитовый порфирит, *в* — место отбора проб

не считать незначительного количества хлорита, который развивается по нему, в то время как в образцах №№ 6 и 7 стекло в значительной степени замещено карбонатом (кальцит). Структура основной массы также несколько меняется: в образцах №№ 5 и 7 она интерсертальная (стекло выполняет только пустотки, между касающимися друг друга кристалликами минералов), а в образцах №№ 6 и 8 — витрофировая (кристаллики минералов — «плавают» в стекле).

Во вкрапленниках породы находится плагиоклаз, представленный идиоморфными, широкопластинчатыми кристаллами величиной от 0,2 до 0,5 мм, в большинстве случаев почти полностью замещенных вторичным кальцитом. Местами они частично сохранились, но настолько плохо, что определить их номер не представляется возможным.

В периферических частях жилы породы претерпела сильные автогидротермальные изменения: в основной массе лейсты плагиоклаза почти полностью замещены микрозернистым карбонатом (кальцит). Стекло полностью замещено тем же карбонатом. В виду этого структуру основной массы следует считать реликтовой витрофировой. В отличие от вышеописанных образцов эта порода не содержит биотита в основной массе, что весьма характерно для приконтактных областей изверженных тел, где охлаждение происходит значительно быстрее и высокотемпературный биотит не успевает раскристаллизоваться, оставаясь в расплаве. Вместе с тем, наличие темноцветного минерала (в данном случае биотита) в основной массе породы позволяет отнести ее по происхождению не к излившимся разностям, несмотря на наличие значительного количества стекла, а к жильным гипабиссальным.

Структура породы — во всех случаях порфировая.

На шахте № 5 эта дайка встречена также в кваршлагге, пройденном с пласта i_3^2 на пласт i_3 .

На шахте им. Красина жила представлена породой, сходной с вышеописанной. Встречена на восточном крыле шахты при разработке пласта i_3^2 . Мощность ее около 1,0 м.

На шахте Артем № 1 работами по пласту k_6^1 «Рыхлому» встречена жила, которая была осмотрена П. И. Степановым в 1909 и 1924—1925 гг. в горных выработках по пласту k_6 «Власовскому» (3). Она представлена керсантитом. В горных выработках пласта «Рыхлого» (штреки №№ 111, 113, 115 и др.)

мощность жилы около 3,5—4,0 м, т. е. здесь она значительно мощнее, чем в пласту «Власовскому» (где она около 1,0—1,7 м).

Жила, встреченная штреком № 111 шахты Артем № 1, разорвана тектоническим смещением, падающим весьма полого (рис. 3), в результате чего одна часть ее по отношению к другой была смещена на 2—4 м.

Контакты жил во всех шахтах, где они были встречены, резкие, отрывчатые. Влияние контактового метаморфизма, оказанного изверженными породами на пересекаемые осадочные породы, главным образом аргиллиты и антрациты, весьма слабое и замечается только непосредственно на контакте.

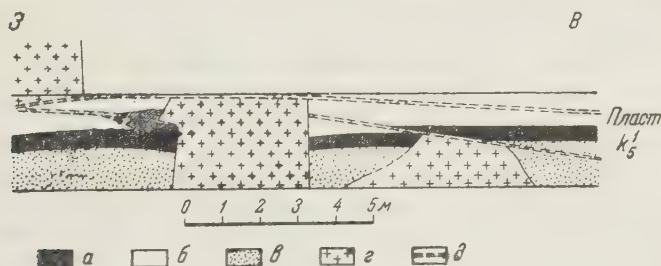


Рис. 3. Зарисовки дайки керсантиста по штреку № 111 шахты Артем № 1 Шахтинского района. а — антрацит, б — аргиллит, в — алевролит, г — керсанит, д — надвиг

Контактовый метаморфизм в аргиллитах, пересеченных жилой в шахте № 5, сказывается всего на расстоянии нескольких сантиметров от жилы. Аргиллит, находящийся непосредственно на контакте, отличается большой рыхлостью (вследствие обжига), появлением значительного количества вторичного серицита по первичному глинистому материалу и трещин, выполненных кальцитом.

Всесоюзный научно-исследовательский
угольный институт

Поступило
2 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Игнатьев, Тр. Пермск. гос. ун-в., 1937. ² В. И. Орлов, Инж. ботник, № 8 (1925). ³ П. И. Степанов, Вестн. геол. ком., № 1 (1925).

Л. Е. ШТЕРЕНБЕРГ, К. Т. МАЗАНКИНА и В. И. КАСАТОЧКИН
ОСОБЕННОСТИ ПУТЕЙ МЕТАМОРФИЗМА РАЗНЫХ ТИПОВ
ГУМУСОВЫХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 17 VI 1958)

В ряде работ (¹⁻³) было показано, что в процессе метаморфизма подвергаются изменениям все составляющие угля, о чем свидетельствуют изменения их элементарного состава в сторону возрастания отношения C/H и уменьшения содержания кислорода, соответствующее изменение молекулярной структуры, понижение прозрачности шлифов в проходящем свете, повышение отражательной способности, твердости, удельного веса и др.

Однако эти изменения, имея общее направление, характеризуются и одинаковой скоростью для различных составляющих угля, что указывает на самостоятельность их путей метаморфизма, связанных с особенностями вещественного состава и физико-химических условий начальных стадий углеобразования.

При сравнении разных генетических типов антрацитов (гумусового, сапропелевого), находящихся в одних и тех же геологических условиях, были установлены существенные химические и структурные различия между ними, которые свидетельствуют о более медленном течении метаморфизма вещества, слагающего сапропелевый тип угля, по сравнению с веществом гумусового типа (⁴).

Работа авторов была посвящена исследованию молекулярной структуры и элементарного состава разных типов гумусовых углей, входящих в одну генетическую группу. Материалом для изучения послужили образцы каменных углей, взятые из пласта Аршинка на шахте Красный Профтерн (Центральный район Донецкого бассейна). Пласт Аршинка в месте отбора проб имеет следующее строение: нижняя часть пласта, мощностью 15—20 см, сложена матовым массивным углем с редкими блестящими штрихами и прожилками. Верхняя его часть, 60—80 см, сложена хрупким, блестящим, неяснополосчатым углем с тонкими, относительно редкими линзочками углестого аргиллита.

При изучении шлифов под микроскопом оказалось, что матовый уголь является споровым дюреном, у которого компоненты распределяются следующим образом:

основная прозрачная масса	6%
непрозрачная масса	43%
микро- и макроспоры	51%

Кроме того, единично наблюдаются колонии водорослей типа Р и мелкие линзы фюзена. Из минеральных веществ встречаются мелкие вкрапления пирита. Основная прозрачная масса красно-бурая, участками бурая (вероятно, за счет тонкой примеси глинистого материала), распределяется неравномерно, часто несет следы флюидального сложения. При скрещенных николях и вращении столика микроскопа гелифицированное вещество основной массы поляризует отчетливо. В отраженном свете цвет основной массы бело-серый. Непрозрачная масса, являющаяся

наиболее развитой в угле, в проходящем свете на отдельных участках полупрозрачна; иногда наблюдаются переходы в прозрачную основную массу. При скрещенных николях непрозрачная масса изотропна, а полупрозрачная — слабо анизотропна. Цвет непрозрачной массы в отраженном свете также бело-серый.

Макро- и микроспоры, составляющие половину всех компонентов, как видно, подвергались весьма слабому сжатию; они не сплющены, располагаются в угле весьма неравномерно и по-разному ориентированы относительно наслоения. Споры в проходящем свете имеют желтый, желто-оранжевый и бурый цвет. При скрещенных николях они анизотропны, характерным для них волнистым погасанием при поворотах столика микроскопа. В отраженном свете у спор видны отчетливые контуры; они обладают высоким рельефом даже в том случае, когда находятся среди основной прозрачной массы. Цвет их в основном серый и светло-серый. При скрещенных николях все компоненты, слагающие матовый уголь, изотропны (рис. 1, верхний ряд, см. вклейку к стр. 595).

Все признаки (цвет спор в проходящем и отраженном свете, их рельеф, анизотропия, цвет основной гелифицированной массы и др.) дают нам возможность говорить, что этот уголь по степени метаморфизма может быть отнесен к длиннопламенному.

Блестящий, неясноплощатый уголь, являющийся клареном, под микроскопом представлен следующими компонентами:

основная гелифицированная масса и витрен составляют	91%
микроспоры и кутикула	5%
фюзенизированные компоненты около	4%

В этом угле компоненты располагаются по наслоению, несколько отклоняясь вблизи более плотных включений. Цвет основной гелифицированной массы красно-бурый. При скрещенных николях она сильно анизотропна: резко просветляется и погасает при повороте столика микроскопа. Цвет основной массы в отраженном свете бело-серый. При скрещенных николях она весьма слабо анизотропна. Микроспоры и кутикула довольно сильно сплющены; они не имеют рельефа, но довольно четко выделяются среди основной массы, обладая оранжево-красноватой окраской. При скрещенных николях эти компоненты также анизотропны. В отраженном свете кутинизированные компоненты не видны даже при вращении микрометрического винта микроскопа.

Фюзенизированные компоненты, изотропные в проходящем свете, не имеют четких границ с основной массой и другими составляющими угля; при скрещенных николях их границы становятся четкими. В отраженном свете эти компоненты выявляются хорошо, у них высокий рельеф и резкие границы (рис. 1, нижний ряд). Все это характерно для коксового угля. Химическая и рентгенографическая характеристики исследованных образцов, а также их сорбционная метаноемкость приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Тип угля	Технический анализ, %		Элементарный анализ, %		Сорбционная метаноемкость при 1 атм и 30°, мг/л		Полуширина линии, град. Δ°_{002}
	A ^c	V ^r	C ^r	H ^r	уголь	горючая масса	
Уголь блестящий, неясноплощатый	3,11	26,40	88,90	4,97	1,79	1,82	5°24'
Уголь матовый с блестящими штрихами	15,82	47,81	79,19	5,83	1,22	1,47	9°24'

Как видно из табл. 1, блестящий уголь характеризуется более низким выходом летучих веществ и содержанием водорода и более высоким содержанием углерода. Если суммировать C^r и H^r блестящего угля, то полу-

чается, что на долю O^+ (N^+ не принимается, так как его содержание обычно по рядка 1—2%) приходится ~6%. Для матового угля эта цифра ~15%. Следовательно, при формировании матовых углей в торфяниках существовали

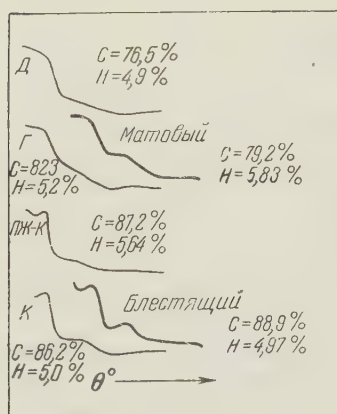


Рис. 2. Сопоставление микрофотометрических кривых витренов углей по ряду метаморфизма по В. И. Касаточкину (1951) (кривые сдвинуты влево) с витренами исследуемых образцов углей (кривые сдвинуты вправо)

такие условия, при которых происходила повышенная аэрация, способствовавшая образованию непрозрачной основной массы и мелких обрывков фюзенизированных тканей.

Следует указать на связь сорбционной емкости ископаемых углей со степенью их метаморфизма и отсутствие связи между петрографическим составом и сорбционной метаноемкостью⁽⁵⁾. Данные по сорбционной метаноемкости, которые приводятся в табл. 1, также свидетельствуют о глубоких различиях в характере пористости и природной поверхности исследованных образцов углей.

На рис. 2 приводятся микрофотограммы рентгенограмм этих углей. Предварительно обеззоленные угли снимались в цилиндрической камере диаметром 57,3 мм на фильтрованном излучении меди. По микрофотограммам была определена угловая полуширина интерференционной линии (002) (см. табл. 1), которая служит мерой упорядоченности во взаимном расположении углеродных сеток⁽³⁾.

Эффект расширения интерференционной полосы (002) и значительно больший фон

независимого рассеяния в матовом угле указывает на меньшую степень взаимной упорядоченности углеродных сеток по сравнению с блестящим углем и на относительно большую часть углерода, находящуюся в боковых радикалах.

В последовательном ряду метаморфизма углей, как известно^(3, 6), наблюдается возрастание межсеточной упорядоченности для витренов. Для каждой марки угля витрен характеризуется определенной степенью межсеточной упорядоченности, которая отражается на рентгенограммах микрофотометрических кривых специфическим профилем интерференционной полосы (002).

Изученные нами образцы угля на профилях полосы (002) занимают различное положение (рис. 3). Матовый тип отвечает положению длиннопламенного угля, а блестящий — коксовому в полном соответствии с элементарным составом.

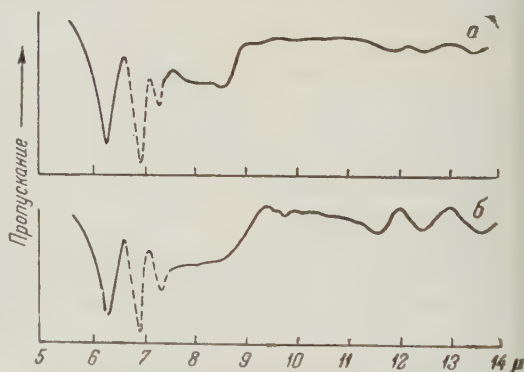


Рис. 3. Кривые пропускания углей матового (а) и блестящего (б)

Полученные нами для тех же образцов матового и блестящего угля инфракрасные спектры поглощения подтверждают тот вывод, что вещества, составляющие эти разновидности, отвечают разным стадиям превращения в процессе метаморфизма. Спектры были получены на инфракрасном спектрометре ИКС-11 с призмой из NaCl в области длин волн от 5,5 до 14 μ. На рис. 3 приводятся кривые пропускания для обеих изученных разновидностей угля.

Спектры матового угля отличаются от спектров блестящего угля наличием широкого максимума поглощения при 8—8,3 μ, отвечающего колеба-

ам связей С — О в атомных группировках простых ароматических эфиров и фенолов. Различия в спектрах характеризуются также профилем и положением максимумов поглощения в длинноволновой части. Наблюдается смещение одной из полос длинноволновой части спектра от 11,85 к 65 μ и другой полосы от 12,38 к 12,40 μ при переходе от матового угля блестящему отвечает возрастанию содержания углерода в веществе угля (⁷). Результаты, полученные нами при исследовании оптических свойств, также состава и структуры матового и блестящего угля, приводят к общему выводу о самостоятельности генетических путей метаморфизма отдельных составляющих, слагающих оба изученных типа угля. Это согласуется с полученными ранее данными (³) о разных скоростях углеобразования процесса для отдельных составляющих угля при метаморфизме. В заключение считаем своим долгом выразить признательность В. С. Ветовскому за предоставление исследованного материала и И. Л. Эттингеру определение сорбционной метаноемкости.

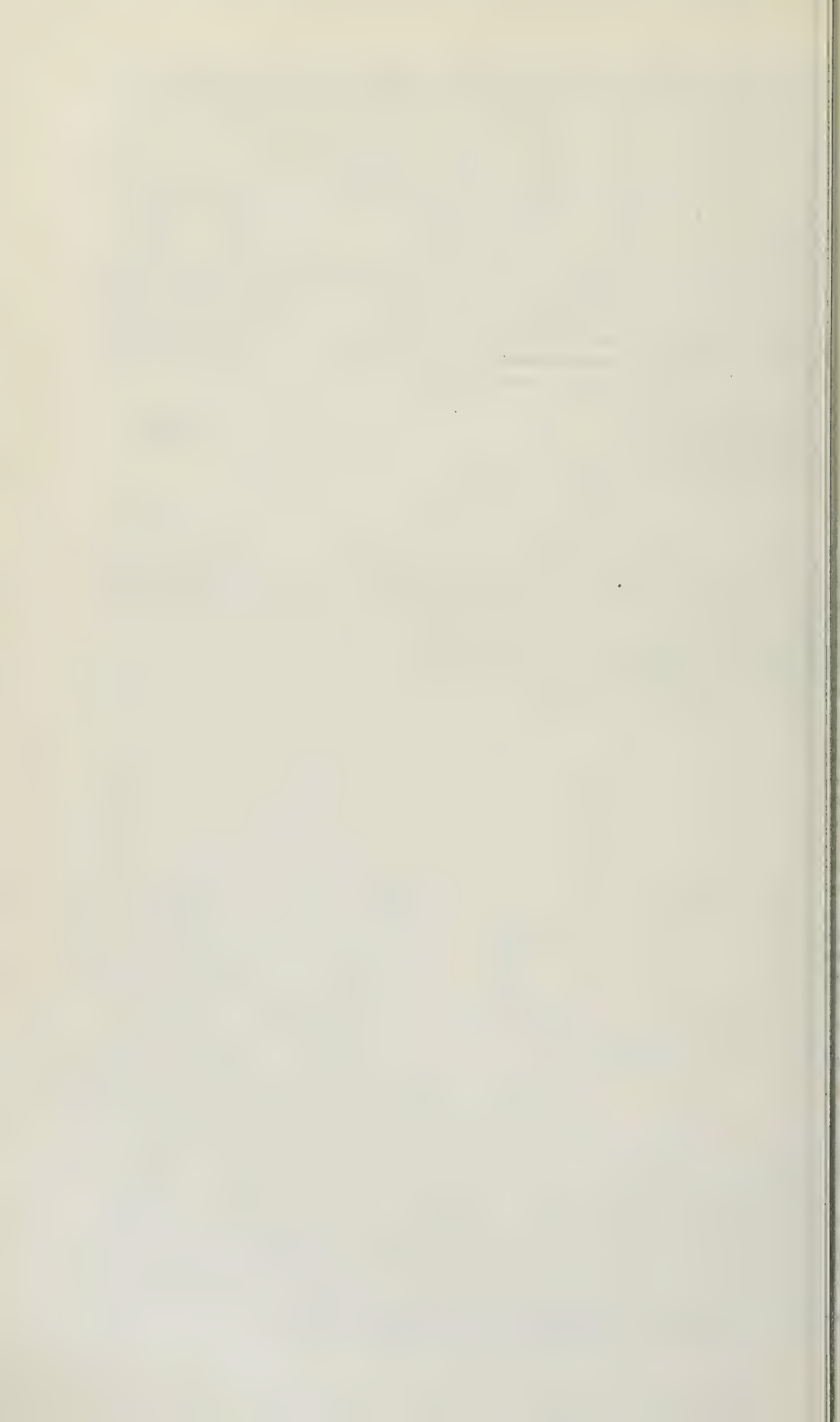
Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
16 VI 1958

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. В. Ергольская, Изменение ископаемых углей в процессе углефикации, 1949.
- ² Л. Е. Сарбеева, Определение метаморфизма углей по физическим и петрографическим признакам, 1943.
- ³ В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1951); № 10 (1953).
- ⁴ К. Т. Мазанкина, Л. Е. Штеренберг, ДАН, 119 (1958).
- ⁵ И. Л. Эттингер, Тр. I Всесоюз. совещ., Химия и генезис твердых горючих ископаемых, Изд. АН СССР, 1953.
- ⁶ J. K. Brown, J. Chim. Soc., 55, 744.
- ⁷ J. B. Nelson, Res., 5, 489 (1951); Fuel, 33, 4, 381 (1954).



Н. П. СИДОРОВА

О ФИЛОГЕНЕТИЧЕСКИХ ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ
САРМАТСКИХ МАКТРИД МАНГЫШЛАКА И УСТЮРТА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 5 IX 1958)

Вопросом филогенеза сарматских мактр исследователи стали заниматься лишь с двадцатых годов нашего столетия, когда был накоплен соответствующий материал. Много по филогении мактр было сделано В. П. Колесниковым, давшим три филогенетических схемы сарматских мактррид Понто-аспийского бассейна, заметно отличающиеся друг от друга (²⁻⁵). Схемы, редложенные для мактр Мангышлака В. Е. Егоровой (¹) и мактр Румынии I. Тудор (¹²), значительно отличаются от построений Колесникова. В настоящей статье сделана попытка осветить взаимоотношения мактр *, обитавших на востоке сарматского моря, в его устьертском заливе (^{4, 5}), и предлагается филогенетическая схема сарматских мактррид Мангышлака и Устюрта.

Сарматские мактрриды были выделены Коробковым (⁶) в подрод *Sarmatmastra* на основании особенностей устройства их замка: сближенности значительной степени срастания пластинок зуба 2. Проведенные исследования показали, что для них также характерна редуцированность пластинки зуба 4b, иногда отсутствующей совсем. По особенностям строения замка сарматмакстры делятся на 4 группы родственных видов: группа *M. eichwaldi* Lask., группа *M. vitaliana* Orb., группа *M. crassicolis* Sinz. и группа *M. caspia* Eichw. Последние 2 группы установлены в 1955 г. Егоровой. Исходной формой для сарматских мактр является *Mastra eichwaldi* Lask. Из современных авторов один лишь Папп (¹⁰) объединил ее с *M. vitaliana* Orb. и *M. fabreana* Orb. в один вид *M. vitaliana* Orb., что не имеет никакого основания. Широко распространенный в нижнем сармате (в низах среднего сармата встречен лишь на восточном Устюрте) подвид *M. eichwaldi eichwaldi* Lask. возник, вероятно, в западной части бассейна, так как раковины его здесь по своему строению стоят ближе к конским мактрам. Подвид *Mastra eichwaldi crassa* subsp. n. появился на Мангышлаке в верхах нижнего сармата и вымер в низах среднего сармата.

От *M. eichwaldi* Lask. ответвилась, по-видимому, *M. podolica* Eichw., очень близкая к ней по ряду признаков. К тому же Макаровици (⁸), Симионеску и Барбю (¹¹) отмечают нахождение *M. podolica* Eichw., возможно не совсем точно, в нижнем сармате. Судя по частоте нахождения можно предполагать, что *M. podolica* Eichw. возникла также в западной части бассейна, откуда и распространялась на восток.

В. П. Колесников на всех своих схемах указывает на происхождение *M. subvitaliana* Koles. ** от *M. fabreana* Orb. В действительности эти виды резко отличны по своему строению, и переходные формы между ними отсутствуют.

Объем *M. podolica* Eichw. авторами понимается часто по-разному. Так, Мерклин и Невеская (⁷) относят к ней три подвиды: *M. podolica praecaspia* Koles., *M. podolica naviculata* Bailly и *M. podolica podolica* Eichw.

Изучение материала показало, что *M. naviculata* Bailly достаточно четко отличается от двух других форм рядом признаков. Вопрос о взаимоотношении *M. praecaspia* Koles. с *M. podolica* Eichw., за недостаточностью материала хорошей сохранности, менее ясен.

* В работе кроме сборов автора использованы сборы Е. В. Ливеровской, Л. А. Невеской, Р. Л. Мерклина, А. Г. Эберзина, М. Я. Серовой и Н. А. Никоновой.

** Синоним *M. podolica podolica* Eichw. (⁷).

Крупные среднесарматские мактры также иногда объединяются в один вид *M. vitaliana* Orb. ^(10, 7). Однако *M. vitaliana* Orb., *M. fabreana* Orb., *M. pallasii* Bailly достаточно хорошо различаются по своему строению. Будучи очень широко, почти повсеместно распространенными в мелководных отложениях среднего сармата, эти мактры нередко встречаются совместно, что также указывает на их видовую самостоятельность.

Здесь следует указать, что выделение в составе *M. vitaliana* Orb. в 1935 Макаровичем варианта *M. vitaliana* Orb. var. *simionescui* вызывает возражение. Эта форма является связующим звеном между *M. fabreana* Orb. и *M.*

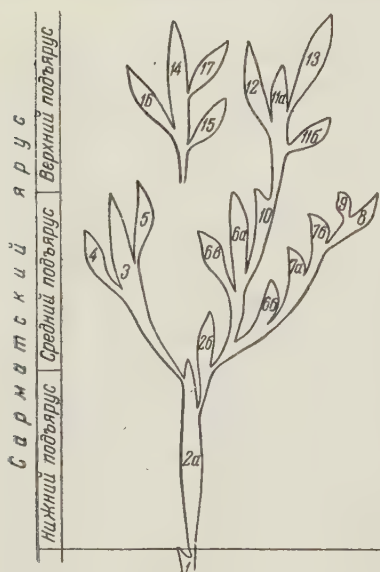


Рис. 1. Филогенетическая схема сарматских мактрин Мангышлака и Устьюрта. 1 — *Mactra basteroti konkensis* Sok., 2a — *M. eichwaldi* Lask., 2б — *M. eichwaldi crassa* subsp. n., 3 — *M. podolica* Eichw., 4 — *M. praecaspica* Koles., 5 — *M. naviculata* Bailly, 6a — *M. vitaliana vitaliana* Orb., 6б — *M. vitaliana praepallasii* Egor., 6в — *M. vitaliana turkmena* Nevessk., 7a — *M. pallasii pallasii* Bailly, 7б — *M. pallasii simionescui* Macar., 8 — *M. fabreana* Orb., 9 — *M. seducta* Koles., 10 — *M. tapesoides* Sinz., 11a — *M. caspia caspia* Eichw., 11б — *M. caspia acuminata* Zhiz., 12 — *M. pseudonaliivkini* sp. n., 13 — *M. avida* Egor., 14 — *M. crassicolis* Sinz., 15 — *M. naliivkini* Koles., 16 — *M. pseudocaspica* sp. n., 17 — *M. bulgarica* Toulou

pallasii Bailly и поэтому не может относиться к виду *M. vitaliana* Orb. По своему строению она близко стоит к *M. pallasii* Bailly, подвидом которой и должна считаться.

В состав *M. vitaliana* Orb. входят три подвида. *M. vitaliana vitaliana* Orb., широко распространенная в мелководных отложениях, на Мангышлаке и Устьюрте встречается реже, чем в западной части Понто-Каспийской области; она имеет толстостенную раковину, округлый не четко очерченный киль и отвернутое закилевое поле. Переходные формы связывают ее с *M. eichwaldi crassa* subsp. n.

В. П. Колесников в своих схемах 1935 и 1940 гг. производит *M. vitaliana* Orb. от *M. fabreana* Orb., что противоречит их историческому развитию во времени. Мактры с округлым килем встречаются в нижней половине среднего сармата, а с острогребенчатым — в верхнем. Такое соотношение форм наблюдали В. Е. Егорова на Мангышлаке ⁽¹⁾ и А. Г. Эберзин в Молдавии (устное сообщение).

От *M. vitaliana vitaliana* Orb. отделился, по-видимому, подвид *M. vitaliana turkmena* Nevessk., находящийся в более глубоководных мергелистых отложениях южного Мангышлака и отличающийся тонкостенностью своих створок.

В нижней части среднего сармата встречается третий подвид — *M. vitaliana praepallasii* Egor. *, тесно связанный переходными формами с первым подвидом и характеризующийся подвернутостью закилевого поля.

Дальнейшее развитие *M. vitaliana praepallasii* Egor. в результате увеличения высоты закилевого поля, перемещения максимума выпуклости в прикилевую часть переднего поля, увеличения высоты макушек и изменения других признаков привели к образованию вида *M. pallasii* Bailly.

* Эту форму В. Е. Егорова выделила как вид *M. praepallasii* sp. n. ⁽¹⁾.

В последний входят два подвида, сменяющих друг друга во времени. Удлинение раковин *M. pallasii* Bailly, уменьшение их макушек, отвертывание закилевого поля кнаружи приводит к образованию подвида *M. pallasii simionescui* Macar. Дальнейшее изменение указанных признаков при появлении гребенчатости кила и хорошо выраженного зияния образует новый вид — *M. fabreana* Orb.

Филогенетическая ветвь *M. praepallasii* sp. n. — *M. pallasii* Bailly — *M. fabreana* Orb. была дана Егоровой еще в 1945 г.

M. crassicolis Sinz. производится В. П. Колесниковым в 1925 г. ⁽³⁾ от *M. vitaliana* Orb. (т. е. фактически от *M. fabreana* Orb.), в 1935 г. ⁽⁴⁾ — от *M. pallasii* Bailly, а в 1940 г. ⁽⁵⁾ — от *M. avida* Egor. На несостоятельность последней точки зрения указала впоследствии В. Е. Егорова ⁽²⁾. Эти формы принадлежат к разным группам и не могут быть филогенетически связаны друг с другом. Кроме того, *M. crassicolis* Sinz. встречается во всей толще верхнего сармата, а *M. avida* Egor. обычно в верхней его части.

M. crassicolis Sinz. резко отлична по своему строению как от *M. pallasii* Bailly, так и от *M. fabreana* Orb., и никто из авторов не отмечал наличия между ними форм переходного характера. Вопрос о происхождении *M. crassicolis* Sinz. остается открытым.

Некоторые исследователи объединяют *M. crassicolis* Sinz. в один вид с *M. bulgarica* Toula ⁽⁷⁻⁹⁾ или с *M. bulgarica* Toula и *M. nalivkini* Koles. ⁽³⁾. Указанные формы, согласно В. П. Колесникову ^(4, 5), следует рассматривать как самостоятельные виды, так как они достаточно хорошо различаются между собой. Будучи широко распространены в верхнесарматских отложениях, они нередко встречаются совместно.

От *M. crassicolis* Sinz. происходит *M. pseudocaspia* sp. n., найденная вместе с нею на юге Мангышлака и связанная с ней редкими переходными формами. По форме раковины *M. pseudocaspia* сходна с *M. caspia* Eichw., что, по-видимому, обусловлено сходным образом их жизни. С *M. caspia* Eichw. филогенетически связаны *M. pseudonalivkini* sp. n. и *M. avida* Egor. На происхождение *M. avida* Egor. от *M. caspia* Eichw. было указано В. Е. Егоровой в 1955 г.

Выводы. 1. В отличие от схемы В. П. Колесникова ⁽⁵⁾ в предлагаемой схеме указывается, что *M. podolica* Eichw. происходит от *M. eichwaldi* Lask., а не от *M. fabreana* Orb.; *M. naviculata* Bailly ответвилась, по-видимому, от *M. podolica* Eichw., а не от *M. praecaspia* Koles.

2. Подтверждается филогенетическая линия развития: *M. praepallasii* sp. n. — *M. pallasii* Bailly — *M. fabreana* Orb. ⁽¹⁾; однако *M. praepallasii* Egor. рассматривается как подвид *M. vitaliana* Orb., а в составе *M. pallasii* Bailly выделяются два подвида — *M. pallasii pallasii* Bailly и *M. pallasii simionescui* Macar. Последний Макаровичем ⁽⁸⁾ неправильно относился к виду *M. vitaliana* Orb.

3. *M. vitaliana* Orb. происходит от *M. eichwaldi* Lask. через подвид *M. eichwaldi crassa* subsp. n.

Поступило
3 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Егорова, Кандидатская диссертация, Моск. геол.-разв. инст., 1945. ² В. Е. Егорова, Тр. ВНИГНИ, в. 6 (1955). ³ В. П. Колесников, Изв. геол. ком., 4, № 9 (1925). ⁴ В. П. Колесников, Сарматские моллюски, Палеонтология СССР, 10, ч. 2, Изд. АН СССР, 1935. ⁵ В. П. Колесников, ДАН, 27, № 8 (1940). ⁶ И. А. Коробков, Справочник и методическое руководство по третичным моллюскам, Пластинчатожаберные, Л., 1954. ⁷ Р. Л. Мерклин, Л. А. Невеская, Определитель двустворчатых моллюсков миоцена Туркмении и Западного Казахстана, Тр. Палеонтол. инст., 59 (1955). ⁸ М. Macaroviçi, Ann. Sci. Univ. Iassy, 21 (1935). ⁹ М. Macaroviçi, Ann. Sci. Univ. Iassy, 26, fasc. 1 (1940). ¹⁰ А. Папп, Mitteil. Geol. Gesellsch. in Wien, 45 (1954). ¹¹ I. Simionescu, I. Z. Barbu, Memor. Inst. Geol. al Romaniei, București, 1940. ¹² M. Tudor, Stratigrafia și fauna de la tortonien și sarmatien dintrii Jiu și Oltet, 1955.

Г. Ф. ГАУЗЕ, Г. В. КОЧЕТКОВА и Г. В. ВЛАДИМИРОВА

О ДЕЙСТВИИ ПРОТИВОРАКОВЫХ ВЕЩЕСТВ
НА БИОХИМИЧЕСКИХ МУТАНТОВ МИКРООРГАНИЗМОВ
С ПОВРЕЖДЕННЫМ ОКИСЛЕНИЕМ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 17 X 1958)

Ранее нами были получены и исследованы биохимические мутанты с поврежденным окислением у дрожжевых клеток ⁽¹⁾, стафилококков ⁽²⁾ бактерий кишечной группы ⁽³⁾ и *Bacillus mycoides* ⁽⁴⁾. Эти мутанты могут рассматриваться как аналоги раковых клеток, поскольку для последних характерен дефект дыхательного аппарата. С целью дальнейшего расширения фронта исследований в этой области мы попытались получить аналогичные изменения в клетках простейших. В качестве объекта был использован бесцветный жгутиконосец *Polytoma uvella*, относящийся к хламидомонадам, который обладает способностью прекрасно расти как в жидких, так и на твердых агаризованных средах, нисколько не уступая в этом отношении бактериям ⁽⁵⁾.

Для получения мутантов с дефектом окисления мы выделили несколько новых штаммов *Polytoma uvella* из настоев торфяниковой почвы, и освободили их от сопутствующих бактерий путем посева на агаризованные среды и изоляции отдельных колоний. При культивировании была использована агаризованная (а также жидкая) среда следующего состава: 50% торфяного отвара (1 кг торфа автоклавирется с 3 л воды в течение 30 мин. при 1 атм, фильтруется через вату и pH доводится до 7,0) смешивается с 50% среды Бенеке (на 1 л воды берется 0,5 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 г MgSO_4 и 0,2 г K_2HPO_4). Затем к этой среде добавляется 0,5% ацетата натрия и 1% бульона Хоттингера (600 мг-% NH_2 — N), а также 2% агара, и среда автоклавируется (pH 7,0). Культивирование ведется в стерильных условиях при 28°, при чередовании твердой и жидкой (без агара) среды указанного выше состава.

При воздействии на различные штаммы *Polytoma uvella* высокими температурами, ультрафиолетовой радиацией и уретаном нам не удалось наблюдать ни на твердых, ни в жидких средах появления мутантов с дефектом окисления. Необходимо отметить, что указанные воздействия были весьма эффективными при индукции мутантов с дефектом окисления у бактерий и дрожжей. Эти наблюдения заставили нас обратиться к воздействию канцерогенных углеводов, которые обладают способностью селективно накапливаться в митохондриях животных клеток, малигнизацию которых они вызывают ⁽⁶⁾. Мы ввели в состав твердой и жидкой питательных сред указанного выше состава весьма эффективный канцерогенный углеводород (9,10-диметил-1,2-бензантрацен) в концентрации 0,001—0,0005%, и культивировали один из штаммов *Polytoma uvella* на этих средах в течение длительного времени (3 мес.), пересевая их через каждые 48 час. с твердых сред на жидкие и обратно. Уже в самом начале этого опыта под воздействием канцерогена мы наблюдали стимуляцию роста и появление на твердых средах необычных колоний с розовой окраской. После многократной изоляции таких колоний мы в конце концов получили измененный штамм *Polytoma uvella*, постоянно образующий на агаризованных средах без канцерогена мелкие колонии розовато-оранжевого цвета. Другой штамм *Polytoma uvella*, который не подвергался воздействию канцерогена, образовывал на агаре более крупные беловатые колонии. Дыхание нормальной культуры *Polytoma uvella*, а также штамма, длительно

ремя подвергавшегося воздействию канцерогена (мутант «канцероген»), измерялось в аппарате Варбурга при 28° по обычной методике. Жгутиконосцы предварительно культивировались в течение 48 час. при 8° на жидкой среде указанного выше состава, и их дыхание определялось той же среде. Количество потребленного кислорода рассчитывалось не на сухой вес, а на число клеток. С этой целью из суспензии жгутиконосцев, используемой для опыта, бралась проба, фиксировалась добавлением ледов формалина для прекращения движения особей, и затем число клеток в единице объема подсчитывалось в камере Тома.

Дыхательные коэффициенты у нормальной культуры *Polytoma uvella* у биохимического мутанта с поврежденным окислением оказались различными (количество кислорода в кубических миллиметрах, поглощенное за 1 час, при расчете на 10^6 клеток нормальная культура 66,2, мутант канцероген» 44,0).

Как видно из приведенных данных, мутантная культура характеризуется более слабым дыханием по сравнению с нормальной, потребление кислорода у нее составляет только 62% от потребления кислорода нормальной культурой. Эти различия наследственно закреплены и сохраняются длительное время при многократных пассажах на обычных питательных средах.

Полученные нами биохимические мутанты с поврежденным окислением дрожжей, бактерий и простейших представляют интерес как тест-объекты при изысканиях противораковых веществ. В связи с этим весьма важно установить, обладают ли избирательным подавляющим действием на этих мутантов уже известные в настоящее время противораковые препараты, которые зарекомендовали себя в эксперименте или в клинике при лечении некоторых форм раковой болезни. В настоящей работе сообщаются результаты исследований в этом направлении.

Дегранол (1,6-бис-(β-хлорэтиламино)-1,6-дезоксид-Д-маннит) является весьма эффективным препаратом хлорэтиламина, который подавляет развитие ряда опухолей как в эксперименте, так и в клинике (7).

Весьма интересны результаты испытания бактериостатического действия дегранола на биохимических мутантов стафилококков и кишечной палочки поврежденным окислением, которые приведены в табл. 1. Опыты ставились

Таблица 1

Избирательное бактериостатическое действие дегранола на биохимических мутантов некоторых бактерий с поврежденным окислением.

Тест-бактерии	Концентрации дегранола в агаре в мг/мл								
	4	2	1	0,5	0,25	0,12	0,06	0,03	0,01
<i>Bacterium paracoli</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+
То же, мутант 52-1	—	—	—	—	—	—	—	+	+
<i>Staphylococcus aureus</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+
То же, мутант УФ-2	—	—	—	—	—	+	+	+	+
То же, мутант УФ-3	—	—	—	—	±	+	+	+	+

в чашках Петри на питательном агаре, содержащем различные концентрации дегранола.

Как показывает табл. 1, дегранол совсем не угнетает роста нормальных культур стафилококков и кишечной палочки (вплоть до максимальной испытанной концентрации 4000 γ/мл), и в то же время избирательно поражает рост биохимических мутантов этих бактерий с дефектом окисления. Особенно чувствительным оказался мутант *Bact. paracoli*, который полностью прекращает рост при концентрации дегранола 60 γ/мл. Мутанты стафилококков прекращают рост при концентрации дегранола, близкой к 250 γ/мл.

Таким образом, мы можем заключить, что дефект окисления в бактериальной клетке делает ее специфически уязвимой для действия дегранула. Механизм этого избирательного действия заслуживает специального анализа, поскольку здесь имеет место очевидный параллелизм с избирательным действием на раковые клетки с поврежденным дыханием. Дальнейшее изучение данного вопроса может привести к более глубокому пониманию механизма противоракового действия хлорэтиламинов.

Таблица 2

Избирательное бактериостатическое действие актиномицина С на биохимических мутантов некоторых бактерий с поврежденным окислением

Тест-бактерии	Минимальная подавляющая концентрация в агаре в г/мл
<i>Bacterium paracoli</i> То же, мутант 52-1	>10 0,015
<i>Staphylococcus aureus</i> То же, мутант УФ-2 То же, мутант УФ-3	0,120 0,003 0,007

том окисления, которые оказались значительно более уязвимыми для бактериостатического действия актиномицина С по сравнению с исходными культурами тех же видов, обладающими нормальным дыханием.

Антибиотик 6270. Этот противораковый антибиотик был получен в Институте по изысканию новых антибиотиков АМН СССР из культуры лучистого грибка, близкого к *Actinomycetes flavochromogenes*. Он выделен в форме кристаллического препарата и по своей химической природе относится к группе эхиномицинов, хотя и отличается от эхиномицина, описанного в литературе (9). Антибиотик 6270 в опытах на животных обладает значительным противораковым действием в отношении саркомы Крокера и асцитного рака Эрлиха. По силе своего действия на лимфосаркому он превосходит актиномицин.

Бактериостатическое действие антибиотика 6270 на биохимических мутантов бактерий с дефектом окисления приведено в табл. 3. Препарат сперва растворяется в спирте (1 мг/мл), а затем разводится водой до необходимых концентраций. Испытания производились на агаровых пластинках в чашках Петри.

Как показывает табл. 3, антибиотик 6270 избирательно подавляет рост биохимических мутантов с дефектом окисления у кишечной палочки, стафилококков и *Bacillus mycoides*.

При изучении избирательного подавляющего действия упомянутых выше противораковых веществ на культуру жгутиконосца *Polytoma uvel* с дефектом окисления, были получены такие же результаты, как и в опытах с мутантами бактерий. Мы использовали градиентные чашки с питательным агаром, содержащим испытуемые препараты в различных дозировках, и на поверхность агара наносили штрихами суспензии нормальной и мутантной кул-

Актиномицин С. Противораковое действие актиномицина С в культурах ткани и в опытах на лабораторных животных, зараженных некоторыми опухолями, наблюдал Хакман (8).

Как показывает табл. 2, испытанный нами кристаллический препарат актиномицина С обладает ярко выраженным избирательным действием на биохимических мутантов стафилококков и кишечной палочки с дефек-

Таблица 3

Избирательное бактериостатическое действие противоракового антибиотика 6270 на биохимических мутантов некоторых бактерий с поврежденным окислением

Тест-бактерии	Минимальная подавляющая концентрация в агаре в г/мл
<i>Bacterium paracoli</i> То же, мутант 52-1	>5 0,002
<i>Staphylococcus aureus</i> То же, мутант УФ-2 То же, мутант УФ-3	0,060 0,008 0,016
<i>Bacillus mycoides</i> S То же, мутант m-2	0,030 0,002

тур *P. uvella*, растущие в жидких средах в течение 48 час. При содержании актиномицина С в агаре, равном 10; 5 и 2,5 γ /мл (рис. 1), он значительно сильнее подавляет мутантную культуру *P. uvella*, чем нормальную. Такой же эффект вызывает и противораковый антибиотик 6270 в дозировках 1,2; 0,6 и 0,3 γ /мл. В отличие от этого, хинин и акрихин, которые не обладают

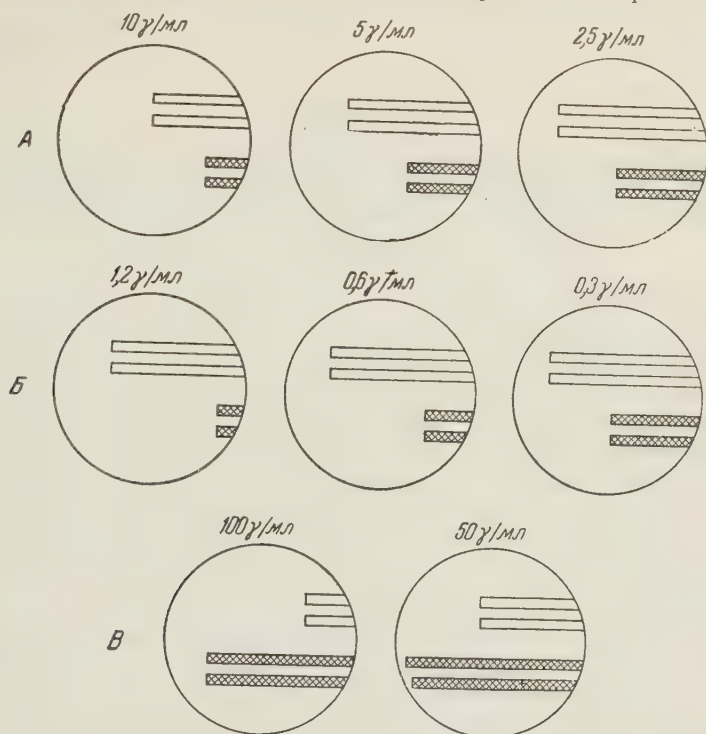


Рис. 1. Действие различных веществ в градиентных чашках с агаризованной средой на рост нормальной культуры *Polytoma uvella* (белые полосы) и ее биохимического мутанта с дефектом окисления (черные полосы). А — актиномицин С; Б — антибиотик 6270; В — тетразол

противораковым действием, в равной мере подавляют рост обеих культур *Polytoma uvella*. Тетразол (2,3,5-трифенилтетразолхлорид), также не обладающий противораковыми свойствами, сильнее редуцируется нормальной формой, и, по-видимому в связи с этим, значительно сильнее подавляет на градиентных чашках рост нормальной культуры *P. uvella* по сравнению с мутантной (при содержании тетразола в градиентных чашках, равном 100 и 50 γ /мл).

Подводя итоги можно заключить, что испытанные нами противораковые препараты обладают избирательным подавляющим действием на биохимических мутантов микроорганизмов с поврежденным окислением, и поэтому последние могут представить значительный интерес как тест-объекты при изысканиях новых противораковых веществ.

Институт по изысканию новых антибиотиков
Академии медицинских наук СССР

Поступило
16 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Ф. Гаузе, Г. В. Кочеткова, Г. Б. Владимирова, ДАН, 117, 38 (1957).
- ² Г. Ф. Гаузе, Г. В. Кочеткова, Г. Б. Владимирова, ДАН, 17, 720 (1957).
- ³ Г. Ф. Гаузе, Л. П. Иваницкая, Г. Б. Владимирова, ДАН, 118, 189 (1958).
- ⁴ Г. Ф. Гаузе, Л. П. Иваницкая, Г. Б. Владимирова, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, 719 (1958).
- ⁵ E. Pringsheim, Algenrein-culturen, Jena, 1954.
- ⁶ A. Graffi, Zs. Krebsforsch., 49, 477 (1939).
- ⁷ B. Kellner, N. Nemeth, Zs. Krebsforsch., 61, 165 (1956).
- ⁸ C. Hackmann, Zs. Krebsforsch., 8, 607 (1952).
- ⁹ R. Corbaz, L. Eltlinger et al., Helv. Chim. Acta, 40, 199 (1957).

И. Б. ЛИТВИНОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕАКЦИЮ ПАРАМЕЦИЙ, ВЫЗВАННУЮ РАЗНЫМИ ДОЗАМИ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 11 IX 1958)

Температурное воздействие представляется удобным методом анализа радиационного поражения биологических объектов (¹, ²). Ранее (³) были представлены данные о влиянии температурных условий культивирования на интактных инфузорий и было показано, что температурное воздействие после облучения инфузорий дозой 100 кг оказывает более выраженное влияние на процесс репарации, чем на процесс повреждения. Если предположить, что при прочих равных условиях возрастание дозы радиации

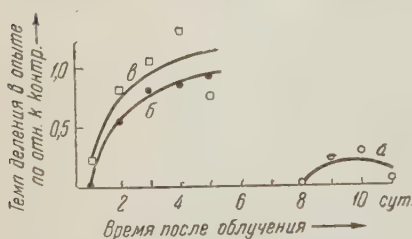


Рис. 1. Зависимость темпа деления парамеций в разные сроки после облучения в дозе 150 кг от температуры культивирования. а — 12°, б — 21°, в — 28°

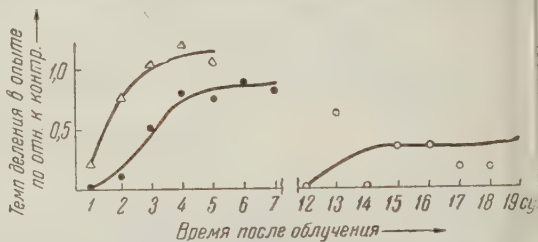


Рис. 2. Зависимость темпа деления парамеций в разные сроки после облучения в дозе 300 кг от температуры культивирования. Обозначения те же, что и на рис. 1

будет вызывать усиление деструкции, то воздействие температуры в этих условиях позволит более четко выявить ее влияние на процесс повреждения. Исходя из этого, мы исследовали влияние температуры на темп деления и выживаемость парамеций, облученных рентгеновской радиацией в дозах 150 и 300 кг. Условия облучения были следующими: 190 кв, 15 ма, без фильтра, мощность дозы 2880—7650 г/мин. Температура во время экспозиции 3—4°. Методика облучения и последующего культивирования была описана в сообщении (³). Инкубация после облучения проводилась при температурах 12, 21 и 28°. Контролем служили необлученные парамеции, содержащиеся в тех же температурных условиях.

В течение первых суток после облучения при дозах 150 кг, и особенно 300 кг, отмечалось замедление размножения инфузорий. Это угнетение темпа деления было выражено тем сильнее, чем ниже была температура культивирования. Облученные парамеции, содержащиеся при 12°, в течение нескольких суток вовсе не делились. Деление клеток возобновлялось лишь на 8 сутки после воздействия 150 кг (рис. 1) и на 13 сутки после воздействия 300 кг (рис. 2). Дальнейшее восстановление способности к делению протекало настолько медленно, что и на 20 сутки после облучения 300 кг темп деления парамеций составлял только 60% от контроля. При 21° темп деления начинал восстанавливаться на 2 сутки после облучения и на 6 сутки почти достигал нормы. Содержание облученных парамеций при 28° заметно уско-

яло нормализацию процесса размножения при обеих дозах радиации, так что уже через 2 суток после воздействия темп деления заметно не отличался от соответствующей величины в контроле.

Повышение температуры инкубации существенно укорачивало и продолжительность периода, предшествовавшего наступлению первого деления после облучения (табл. 1).

Что касается выживаемости инфузорий, облученных в дозах 150 и 300 кг и содержавшихся при разных температурах (табл. 2), то она уменьшалась в течение первых суток после воздействия, причем наиболее сильно при 12°. При этой температуре смертность парameций наблюдалась и в последующие сроки.

Для оценки процессов повреждения нами были использованы такие критерии, как величина снижения темпа деления и выживаемости в первые сутки после облучения, продолжительность времени до наступления первого деления и скорость полной нормализации способности к делению у облученных парameций. Зависимость этих показателей от температуры, в которой содержались парameции после облучения, служила характеристикой влияния ее на процесс лучевого повреждения.

Таблица 2

Выживаемость парameций при разных температурах инкубации после облучения

Время после облучения в сутках	Температура, °C					
	12		21		28	
	Опыт	Контроль	Опыт	Контроль	Опыт	Контроль

Доза 150 кг

1	65,6±3,7	97,9±1,5	78,4±2,0	99,0±0,03	70,0±3,8	96,4±2,0
2	63,1±3,7	97,8±1,5	77,7±2,0	98,0±1,3	70,0±3,8	94,1±2,5
3	54,6±8,6	98,0±1,6	77,7±2,0	98,1±1,3	69,3±3,9	94,1±2,5
4	53,6±8,6	98,0±1,6	77,7±2,0	97,1±1,7	67,2±3,9	89,4±3,3
5	51,1±5,2	98,0±1,8	73,3±4,0	97,6±1,7	66,4±3,9	89,2±3,3

Доза 300 кг

1	76,1±4,2	100,0	72,0±4,1	100,1	95,1±1,5	100,0
2	63,7±4,8	100,0	72,0±4,1	100,1	95,1±1,5	97,7±1,6
3	55,5±4,9	98,2±1,9	72,0±4,1	97,1±2,0	95,1±1,5	97,7±1,6
4	55,5±4,9	98,2±1,9	72,0±4,1	97,1±2,0	93,1±2,1	96,6±2,1
5	51,1±5,0	98,2±1,9	72,0±4,1	95,7±2,4	93,1±2,1	94,4±2,4

При всех дозах влияние температуры на темп деления в первые сутки после облучения является наименьшим. Вместе с тем, по мере увеличения дозы радиации и, следовательно, усиления повреждения, в первые сутки процесс деления клетки обнаруживает все меньшую зависимость от температуры (рис. 3). На основании этих данных можно говорить об относительно небольшой зависимости процессов деструкции от температуры.

Построив кривую изменения величины

$$1 - \frac{o}{k},$$

где o темп деления в опыте, k — темп деления в контроле, в зависимости от времени в сутках с момента воздействия радиации, мы получим график,

характеризующий снижение темпа деления в результате облучения данной дозой и при данной температуре инкубации. Зависимость степени повреждения от дозы радиации можно выразить при помощи величины S , представляющей на указанном графике площадь, ограниченную осью ординат, отрезком оси абсцисс, равным по величине времени в сутках до нормализации скорости размножения парameций, и кривой угнетения темпа деления. Величина S , таким образом, характеризует тяжесть лучевого поражения и включает в себя глубину начального повреждения и соотношение скоростей развития деструкции и репарации после облучения. Сравнение этих показателей при разных дозах и температурах (рис. 4) позволяет говорить о том, что тяжесть лучевого поражения возрастает по



Рис. 3. Изменение скорости деления парameций в первые сутки после облучения разными дозами радиации при изменении температуры на 1°

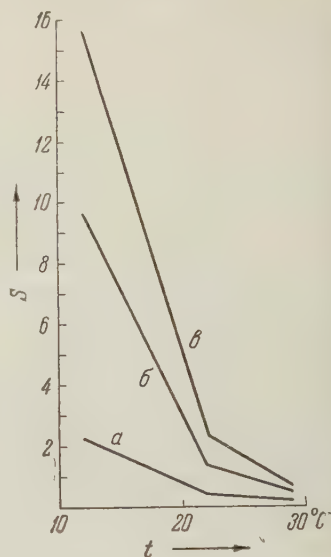


Рис. 4. Температурная зависимость лучевого повреждения от разных доз радиации. а — 100 кг, б — 150 кг, в — 300 кг

мере понижения температуры культивирования. Повышение температуры сглаживает разницу в действии возрастающих доз радиации. Об этом же свидетельствует и тот факт, что при температуре 28° период, предшествующий первому делению после облучения, весьма близок при всех дозах радиации и меньше, чем при 12° .

Существенно также отметить, что повышение дозы радиации заметно сужает пределы температур, не вызывающих уменьшения выживаемости. Так, если после облучения 100 кг гибель при 12° составляла 5%, то после 300 кг она возросла до 51,1%.

Изложенные данные подтверждают ранее отмеченную нами большую зависимость от температуры процессов репарации по сравнению с процессами повреждения⁽³⁾. Различия в температурной зависимости этих двух процессов указывают на возможность регулирования лучевой реакции клетки при помощи температуры культивирования.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
10 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. H. Grey, Acta Radiol., 41, 1, 63 (1954). ² H. M. Patt, Ann. N. Y. Acad. Sci., 59, 3, Art. 4, 649 (1955). ³ И. Б. Литвинова, ДАН, 124, № 2 (1959).

И. М. ШАПИРО

**О ЯДЕРНЫХ ПОВРЕЖДЕНИЯХ ПОКОЯЩИХСЯ КЛЕТОК
ЖИВОТНОГО ОРГАНИЗМА, ВЫЗВАННЫХ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ
РАДИАЦИЕЙ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 1 X 1958)

Угнетение способности клеток к делению и хромосомные аберрации, возникающие в результате действия ионизирующей радиации, приводят к ослаблению репарации тканей, гибели клеток и генетическим изменениям. Для выяснения механизмов развития лучевой реакции и ее последствий принципиально важным представляется решение вопросов, связанных с консервацией и репарацией ядерных нарушений в покоящихся клетках в отдаленные от момента облучения сроки. И нарушение целостности хромосом, и угнетение митотической активности — процессы в значительной мере обратимые. Относительно скорости восстановления способности клеток к делению известно, что она зависит от дозы радиации и что в клетках млекопитающих этот процесс уже при дозе 325 г длится в течение нескольких дней (¹⁻³). Что касается скорости репарации хромосомных повреждений, то в этом вопросе еще нет достаточной ясности. Ли (⁴) было показано, что в микроспорах традесканции восстановление целостности хромосом и другие перекомбинации происходят примерно в течение 4 мин. В отличие от клеток традесканции на спермиях дрозофилы было показано, что разрывы хромосом остаются открытыми в течение времени, предшествующего оплодотворению, когда происходят воссоединение и перестройки хромосом (⁵⁻⁷). И в том, и в другом случае в отдаленные сроки после облучения количество хромосомных аберраций должно оставаться постоянным. Однако при растянутых на длительное время процессах репарации, протекающих в покоящихся клетках, количество хромосомных нарушений будет уменьшаться по мере отдаления от момента облучения. Подобное явление было обнаружено на овоцитах (⁸) и спермиях дрозофилы (⁹).

Таким образом, с одной стороны, имеются данные, свидетельствующие о сохранении числа хромосомных повреждений, а с другой — о его постепенном уменьшении. В связи с изложенными данными представляло интерес выяснить, меняется ли количество хромосомных нарушений в покоящихся соматических клетках млекопитающих в различные сроки после воздействия радиации.

В настоящем сообщении сделана попытка решения этого вопроса на примере клеток печени белых крыс.

Как известно, у здоровых взрослых крыс деление паренхиматозных клеток печени практически не происходит: один митоз обнаруживается на 10000—20000 клеток (¹⁰). Вместе с тем, частичной гепатэктомией можно вызвать резкое усиление их митотической активности. Благодаря этим особенностям клетки печени оказались весьма удобным объектом для изучения процессов репарации поврежденных ядер клеток, которые могли быть оставлены в состоянии интеркинеза на любой промежуток времени после облучения, а затем побуждены к делению для выяснения состояния поврежденных структур.

Опыты были проведены на белых крысах обоего пола, весом 160—180 г. Было поставлено пять серий экспериментов. Во всех опытах производили

общее облучение на трехтрубном рентгеновском аппарате, создающем равномерное дозное поле, при следующих условиях: 180 кв, фильтр 0,5 мм Си и 0,75 мм А1, мощность дозы в воздухе 50 г/мин. В I серии крыс облучали 500 г и через 1 сутки под эфирным наркозом проводили частичную гепатэктомию. Для стандартизации условий опыта в этой и последующих сериях всегда удаляли срединную и левую латеральную доли печени * и через 30 час. после операции животных забивали декапитацией. Во II и III сериях крыс подвергали облучению 500 г, но гепатэктомию проводили соответственно через 2 и 4 мес. после облучения. В IV серии крыс

Таблица 1

Митотический индекс (число митозов на 1000 клеток) в регенерирующей печени крыс после облучения 500 г

	I серия	II серия	Контроль
Митотический индекс	12,3±2	28,7±4,2	38,4±3,3
Число животных	11	6	9

облучали 2 раза по 250 г с интервалом в 7 дней, и через 1 сутки после второго сеанса производили гепатэктомию. В качестве контроля служили необлученные животные, у которых удаляли две доли печени. В V серии животных облучали 500 г, через 1 сутки производили гепатэктомию по стандартной методике, через 30 дней удаляли часть регенерировавшей задней доли и через 30 час. после операции

животных забивали; в контрольных экспериментах необлученных животных подвергали аналогичным оперативным вмешательствам.

О ядерных нарушениях, возникших после облучения, судили по процентному содержанию клеток с хромосомными aberrациями (мосты, ацентрические фрагменты) среди клеток, находившихся на стадии ана- и телофазы, и по митотическому индексу (число митозов на 1000 клеток). При той же дозе радиации количество клеток с хромосомными нарушениями у разных животных одной серии варьировало. Оценка разброса (m и σ) производилась следующим образом. Если p_i — процент клеток с хромосомными aberrациями у данного животного, а α_i — отклонение этой величины от среднего процента aberrаций для всех животных серии экспериментов, то

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum \alpha_i^2}{n - 1}},$$

где весовыми множителями являются числа сосчитанных у каждого животного клеток в стадии ана- и телофазы и \bar{n} — среднее таких сосчитанных клеток. У каждого животного просчитывается около 50 ана- и телофаз. Далее

$$m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}},$$

где N — число животных в серии. Митотический индекс определяли путем подсчета у каждого животного клеток, находившихся на разных стадиях деления, среди 3000—4000 клеток; полученную величину пересчитывали на 1000 клеток. Результаты подсчетов подвергали статистической обработке.

Для гистологического исследования материал фиксировали в жидкости Ценкера и заливали в парафин. Препараты окрашивали по Фельгену с докраской световым зеленым.

Опыты I и II серии показали, что вскоре после облучения 500 г способность клеток к делению оказывается в значительной мере подавленной: митотический индекс был в 3 раза ниже, чем в контроле. В дальнейшем происходит восстановление этого нарушенного процесса, и митотическая активность клеток печени через 2 мес. после облучения приближается к таковой в контроле (различия статистически недостоверны, см. табл. 1).

* Операцию как правило, животные переносили хорошо; из пищевого рациона после операции было исключено молоко.

В печени облученных 500 г животных, не подвергавшихся гепатэктомии, митозы встречаются крайне редко: через 2—3 недели после облучения на 35000 клеток отмечалось одно деление.

В отличие от динамики изменений митотической активности, процентное содержание клеток с хромосомными нарушениями оставалось на одном уровне, независимо от времени, прошедшего с момента облучения. Как видно из табл. 2, указанные величины хорошо совпадали в опытах I—

Таблица 2

Процентное содержание клеток с хромосомными aberrациями в печени крыс после общего облучения 500 г

	I серия	II серия	III серия	IV серия	Контроль к I—IV сериям	V серия	Контроль к V серии
Число клеток, %	60,5±6	52,2±4,3	59±1	63,8±3,7	7,3±1,1	25,8±2,5	9,2±1,8
Число животных	9	6	3	5	6	5	4

III серий. Количество клеток с хромосомными aberrациями было около 60% против 7% в контроле.

В IV серии экспериментов, в которых облучение проводили фракционированно (250 г × 2), было обнаружено также около 60% хромосомных aberrаций.

Результаты V серии опытов показали, что в регенерировавшей доле печени крыс, облученных 500 г, количество клеток с хромосомными нарушениями значительно снижается. После повторной гепатэктомии у таких животных было примерно в 2 раза меньше клеток с aberrациями, чем в I—III сериях опытов. Однако число их еще значительно превосходило соответствующую величину в контроле (25% против 9%). Отметим, что количество клеток с хромосомными aberrациями у необлученных животных после однократной и повторной гепатэктомии хорошо совпадало (табл. 2).

Итак, результаты I—III серий экспериментов показывают, что вызванные радиацией ядерные нарушения, приводящие к угнетению процесса клеточного деления, подвергаются полному восстановлению в течение интеркиназа. В отличие от этого хромосомные повреждения длительно сохраняются в покоящихся клетках печени. Отсюда становится понятной суммация эффекта радиации при фракционировании дозы, отмеченной в IV серии опытов. Каковы причины консервации повреждения — связана она с быстро происходящей перестройкой хромосом после облучения или с длительным незаживлением разрывов в течение всего периода интеркиназа — остается неясным.

Весьма вероятно, что консервация хромосомных нарушений имеет место не только в клетках печени, но и в покоящихся клетках других органов, например в примордиальных фолликулах яичника. Следовательно, овциты должны сохранять весь запас генетических нарушений, независимо от периода времени, прошедшего с момента облучения до деления созревания.

По-видимому, для поддержания жизнеспособности клетки существенное значение имеет не только и не столько нормальное расположение локусов в хромосоме, сколько сохранение генного баланса. Подавляющее большинство покоящихся клеток печени, несмотря на имеющиеся хромосомные нарушения, не подвергаются деструкции. В процессе деления происходит нарушение баланса за счет элиминации ацентрических фрагмен-

тов, что влечет за собой гибель клетки. Часть клеток погибает в течение митоза из-за грубых структурных нарушений хромосом, затрудняющих цитотомию. Шапиро и Константиновой было показано, что клетки эпителия рога, потерявшие часть хромосомного материала, погибают в 1—3 поколениях. Вероятно, резкое уменьшение количества клеток с хромосомными aberrациями, обнаруженное в опытах с облучением и повторной гепатэктомией (V серия), также связано с гибелью таких клеток в процессе регенерации печени.

Когда описанные выше эксперименты были закончены, мы познакомились со статьей Альберт (11), посвященной изучению радиочувствительности нормальной и регенерирующей после введения четыреххлористого углерода печени; автор приходит к выводам, частично совпадающим с нашими. Однако фактические данные Альберт представляются недостаточно согласованными с выводами из-за значительной вариабильности результатов опытов и отсутствия соответствующей их статистической обработки.

Приношу свою благодарность В. Ю. Урбаху и Н. Н. Ротт за помощь, оказанную при проведении настоящей работы.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
27 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. P. Knowlton, L. H. Hempelmann, J. G. Hoffmann, *Science*, **10**, 625 (1948).
- ² N. P. Knowlton, L. H. Hempelmann, *J. Cell. and Comp. Physiol.*, **33**, 1 (1949).
- ³ И. Б. Бычкова, *Бюлл. эксп. биол. и мед.*, **34**, № 10, 53 (1952).
- ⁴ D. E. Lea, *Actions of Radiations on Living Cells*, Cambridge, 1956.
- ⁵ H. J. Muller, *J. Genet.*, **40**, 1 (1940).
- ⁶ E. R. Dempster, *Am. Natur.*, **75**, 184 (1941).
- ⁷ B. P. Kaufmann, *Cold Spring. Harb. Sympos.*, **9**, 82 (1941).
- ⁸ I. H. Herskowitz, S. Abrahamson, *Genetics*, **40**, 5, Abstr., 574 (1955).
- ⁹ K. G. Luning, *Hereditas*, **44**, 1, 161 (1958).
- ¹⁰ A. M. Brues, B. B. Marble, *J. Exp. Med.*, **65**, 15 (1937).
- ¹¹ M. D. Albert, *J. Nat. Cancer Inst.*, **20**, 2, 309 (1958).

Г. А. ДЕБОРИН, М. И. БЫСТРОВА и В. П. ИВАНОВА

ИЗМЕНЕНИЕ ХОДА ПРОТЕОЛИЗА СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ТРИПСИНОМ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ ФЕРМЕНТА ИЛИ СУБСТРАТА С ЭСТРАДИОЛОМ

(Представлено академиком А. И. Опариным 30 IX 1958)

Ранее нами было исследовано образование лабильных комплексов некоторых белков с эргостеролом и было показано, что эти комплексы более устойчивы к ряду воздействий, чем исходные белки (¹⁻³).

Согласно данным Эйкнесса с сотр. (⁴), к числу водонерастворимых стеролов, обладающих способностью связываться с сывороточным альбу-

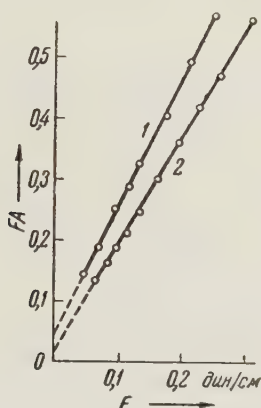


Рис. 1

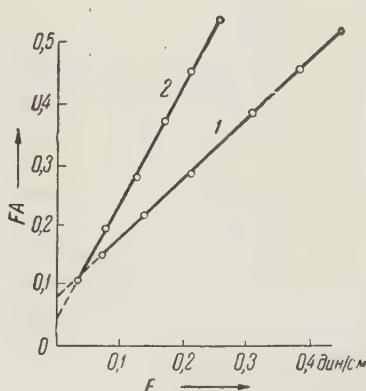


Рис. 2

мином вне организма, принадлежит также эстрадиол, причем, согласно аналитическим данным этих авторов, на молекулу белка в среднем связывается около 0,43 моля эстрадиола. Это обстоятельство побудило нас исследовать связывание эстрадиола с белками в условиях описанных нами ранее опытов с эргостеролом. Получение комплексов белков с эстрадиолом проводилось путем тщательного перемешивания в термостате при 37—40° в течение 20 мин. 0,08—1,0%-х растворов белков с несколькими каплями эстрадиол-бензоата. Перед перемешиванием смесь белкового раствора с эстрадиолом выдерживалась в термостате при той же температуре в течение 20—30 мин. Избыток стерола отделялся фильтрованием.

Оказалось, что аналогично эргостеролу эстрадиол также образует в указанных условиях белково-стероловые комплексы, устойчивые в определенном интервале pH. Образование комплексов устанавливалось нами по изотермам сжимаемости белка в монослое на 5% сернокислом аммонии.

На рис. 1 приведены типичные кривые зависимости произведения FA от давления F (кривая 1 для сывороточного альбумина и кривая 2 для его комплекса с эстрадиолом). Расчет молекулярного веса белка в монослое

дает значение 75 000 для чистого белка и 162 000 для комплекса сывороточного альбумина с эстрадиолом. Отсюда может быть сделан вывод, что в результате образования комплекса возник димер белка. На рис. 2 приведены аналогичные кривые для зависимости произведения FA от поверхностного давления F для трипсина (1) и комплекса трипсина с эстрадиолом (2). В этом случае при комплексообразовании также возникает белковый димер с молекулярным весом 80 000. Полученные комплексы распадаются на исходные компоненты при стоянии на воздухе в течение одних суток и при сдвиге значения pH в сторону от изоэлектрической точки белка.

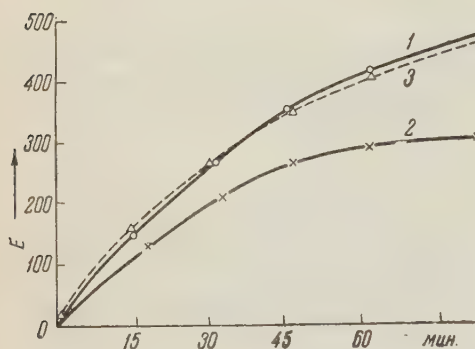


Рис. 3

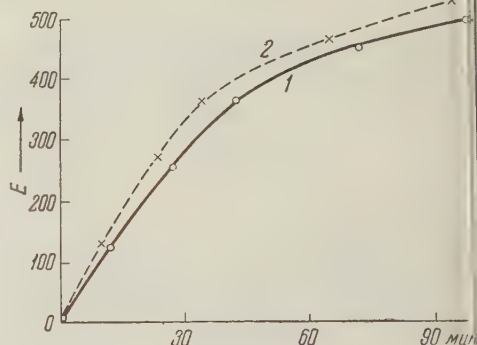


Рис. 4

Полученные комплексы сывороточного альбумина и трипсина с эстрадиолом были использованы нами для сравнительных кинетических определений хода протеолиза в условиях образования комплексов фермента или субстрата с эстрадиолом.

На рис. 3 даны кинетические кривые хода протеолиза трипсином чистого сывороточного альбумина (1) и комплекса сывороточного альбумина с эстрадиолом (2). Кривая 3 дает кинетику протеолиза комплекса субстрата с эстрадиолом, снятую после выдерживания комплекса в течение одних суток при комнатной температуре. Из рис. 3 следует, что в результате комплексования белкового субстрата с эстрадиолом наблюдается заметное замедление протеолитического процесса и снижение общей глубины гидролиза. После стояния комплекса в течение 24 час. при комнатной температуре кривая кинетики возвращается к исходным значениям. Наибольшее различие в ходе протеолиза трипсином белка и его комплекса с эстрадиолом наблюдается по истечении 90 мин. со времени начала протеолиза. Из этих данных может быть сделан вывод о том, что аналогично эргостеролу⁽⁵⁾, эстрадиол стабилизирует белок по отношению к расщепляющему действию трипсина.

В другой серии опытов нами исследовалось изменение кинетики протеолиза сывороточного альбумина трипсином в результате образования комплекса фермента с эстрадиолом, при неизменном субстрате.

На рис. 4 приведены кривые кинетики протеолиза сывороточного альбумина трипсином (1) и комплексом трипсина с эстрадиолом (2). В этом случае, аналогично опытам с эргостеролом⁽⁶⁾, наблюдается повышение активности фермента и увеличение глубины двухчасового протеолиза. Наибольший эффект наблюдается нами в первые 30—60 мин. протеолиза. Как показали наши опыты, наибольшее возрастание активности фермента наблюдается, если раствор комплекса трипсина с эстрадиолом подвергнуть дополнительной инкубации в термостате при 40° в течение 20 мин. после образования комплекса. Этот эффект особенно ошутим в первые 30 мин. протекания протеолиза. Поэтому определение протеолитической активности фермента и его комплекса с эстрадиолом проводилось нами во всех

лучаях после дополнительной инкубации в термостате при 40°. Для выяснения возможных причин этого явления определялось изменение протеолитической активности фермента в результате его инкубации в термостате при 40° в течение 60 мин. Время протеолиза составляло 30 мин. Оказалось, что в результате дополнительной инкубации в термостате активность фермента падает, причем это падение выражено сильнее для фермента, не находящегося в состоянии комплекса. Отсюда напрашивается вывод, что в результате инкубации имеет место частичная дезактивация фермента, которая в случае комплекса выражена в меньшей степени. Этим, по-видимому, и может быть отчасти объяснена повышенная активность комплекса по сравнению с исходным ферментом.

В ы в о д ы. Исследовались те изменения, которые вносит в процесс протеолиза сывороточного альбумина трипсином образование комплексов фермента или субстрата с эстрадиолом. Установлено, что аналогично эргостеролу, эстрадиол также образует лабильные комплексы с белками, участниками протеолитического процесса.

Показано, что в результате образования комплекса белкового субстрата с эстрадиолом протеолитический процесс замедляется, а глубина расщепления субстрата ферментом снижается. Этот результат естественно объяснить тем, что комплексообразование стабилизирует белок по отношению к воздействиям, нарушающим структуру белка.

При образовании комплекса протеолитического фермента со стеролом активность фермента в комплексе выше, чем активность исходного фермента. Этот эффект может, по нашему мнению, объясняться тем, что в результате комплексообразования фермент более устойчив к дезактивации, возникающей вследствие его денатурации и самопереваривания.

Эти данные подтверждают представления о том, что комплексообразование белков с липоидами, по-видимому, является одним из факторов, регулирующих течение энзиматических процессов в клетке.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
16 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Деборин, Л. Б. Горбачева, Биохимия, 18, 618 (1953). ² Г. А. Деборин, Л. Б. Горбачева, ДАН, 95, 317 (1954). ³ Г. А. Деборин, О. М. Шибанова, ДАН, 105, 526 (1955). ⁴ K. Eik-nes, J. Shellman, R. Lumry, L. Samuels, J. Biol. Chem., 206, 411 (1953). ⁵ G. A. Deborin, Rep. 4 Intern. Kongr. Biochem., Wien, Sect. 2, 103, 1958. ⁶ Г. А. Деборин, Сборн. докл. Междунар. симпозиума по происхождению жизни на Земле, М., 1957, стр. 256.

Т. Н. ЕВРЕИНОВА и А. Ф. КУЗНЕЦОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕСА ОТДЕЛЬНЫХ КОАЦЕРВАТНЫХ КАПЕЛЬ С ПОМОЩЬЮ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ МИКРОСКОПИИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 16 VIII 1958)

Явление коацервации широко распространено в организмах, а также может быть воспроизведено и на искусственных моделях^(4, 6). В последнем случае происходит концентрирование коллоидных частиц из разбавленных растворов с отмещиванием их от жидкости в виде капель или слоя. Следовательно, сущность коацервации состоит в переходе растворенного, диффузно рассеянного вещества в более плотные образования с присущими им новыми свойствами⁽²⁾.

Концентрирование веществ при коацервации достигает значительных размеров. Например, в отдельных каплях концентрация нуклеиновых кислот была в 15 раз выше, чем в тех растворах, из которых были получены эти капли. Нуклеиновые кислоты интенсивно поглощают ультрафиолетовые лучи, благодаря чему и стало возможным определить их содержание в отдельных коацерватных каплях в ультрафиолетовом микроскопе⁽³⁾.

Однако имеется большое число соединений, не поглощающих ультрафиолетовые лучи, но легко образующих коацерватные капли (например, белки, углеводы, липиды). В литературе не найдено указаний о степени концентрации этих соединений в индивидуальных коацерватных каплях.

В данной работе концентрация белка и углевода в коацерватной капле определялась с помощью интерференционной микроскопии. Любой микроскопический объект, коэффициент преломления которого отличается от коэффициента преломления окружающей среды, вызывает сдвиг колебаний проходящей сквозь него световой волны как по фазе, так и по амплитуде или только по одному из них. Этот сдвиг фаз может быть измерен в виде разности хода волн в интерференционных микроскопах. Интерферирующие лучи, из которых одни проходят через исследуемый объект, а другие через окружающую его среду, приобретают разность хода волн:

$$\delta = (n_0 - n_w) t, \quad (1)$$

где δ — разность хода, n_0 — показатель преломления объекта, n_w — показатель преломления среды, t — толщина объекта. Интерференционный микроскоп дает возможность непосредственно измерить разность хода ρ , вносимую объектом. В дальнейшем по разности хода δ рассчитываются сухой вес и концентрация вещества. В настоящее время для определения массы клеток, ядер и отдельных клеточных включений применяются различные системы интерференционных микроскопов, позволяющих найти до $5 \cdot 10^{-14}$ г сухого вещества^(5, 7, 8).

В данной работе впервые для определения сухого веса коацерватных капель были использованы интерференционные микроскопы двух систем: 1) двухфокусный микроскоп с объективом $8 \times 0,20$, в котором раздвоение

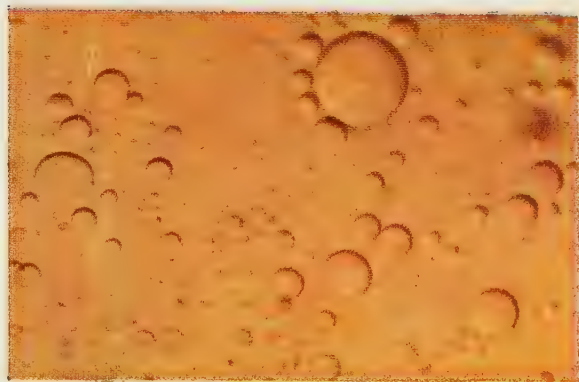


Рис. 1. Коацерватные капли в обычном микроскопе.
225×

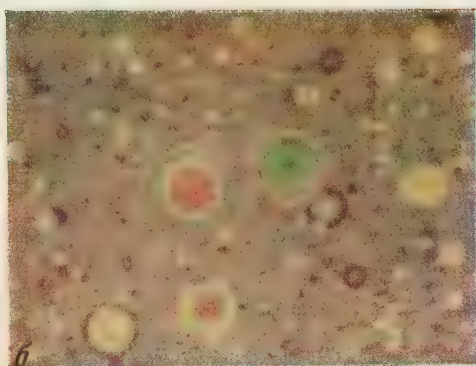
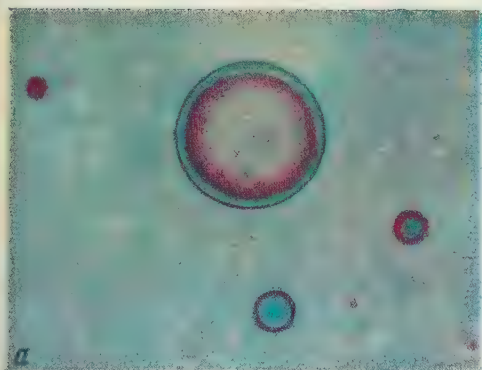


Рис. 2. *a* — коацерватные капли в интерференционном двухфокусном микроскопе; 330×;
б — раздвоенное изображение одиночных коацерватных капель в интерференционном микроскопе типа Ширинг; 240×

интерферирующих пучков происходит вдоль оси микроскопа, и 2) Ширинг-микроскоп с объективом, в котором раздвоение интерферирующих пучков идет в плоскости препарата.

Коацерватные капли, диаметром от 9—177 μ , были получены из 0,67% водных растворов желатины и гуммиарабика (5:3), а также при добавлении к этим растворам рибонуклеиновой кислоты, выделенной из дрожжей, и отдельно дезоксирибонуклеиновой кислоты, полученной из зубной жевательной резины. Для растворения нуклеиновых кислот добавлялся ацетат натрия. Все три смеси, каждая отдельно, подкислялись до pH 3,8—4,0 и нагревались до 42°. Образовавшиеся коацерватные капли с окружающей их равновесной жидкостью помещались на столик микроскопа в стеклянной ювенте толщиной 0,15—0,17 мм. Разность хода, вводимая коацерватной каплей, измерялась при освещении монохроматическим светом волны с длиной в 546 м μ . Точность измерения разности хода δ составляла $1/40 \lambda$. На рис. 1 и 2 а и б представлены фотографии коацерватных капель в обычном и в интерференционных микроскопах. Расчет концентрации сухого вещества в коацерватной капле производился по следующей формуле:

$$C = \frac{\delta}{d\alpha}, \quad (2)$$

где δ — разность хода, измеренная вдоль диаметра капли, d — диаметр капли в см, α — специфический коэффициент рефракции, C — концентрация в г на 100 мл. Для большинства белков и нуклеиновых кислот α может быть принята равной 0,0018 (2).

Поскольку анализируемые коацерватные капли имели форму шара, содержание в них сухого вещества вычислялось по формуле.

$$P = \frac{C}{100} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (3)$$

где P — вес сухого вещества в г.

Вес сухого вещества в капле может быть вычислен и по формуле

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{S\delta}{100\alpha}. \quad (4)$$

В данном случае формула (3) равнозначна формуле (4). Результаты измерений представлены на рис. 3 и 4. Из анализа кривых следует:

1. Как правило, с увеличением объема капли увеличивается ее сухой вес, а концентрация сухого вещества, рассчитанная на единицу объема,

уменьшается. В табл. 1 приведены некоторые данные, иллюстрирующие это заключение.

Из данных табл. 1 следует, что в коацерватных каплях, состоящих из гуммиарабика и желатины, с увеличением объема капли в 208 раз происходит увеличение сухого веса в 62 раза и уменьшение концентрации в 3,2 раза.

В коацерватных каплях, содержащих кроме гуммиарабика и желатины также и РНК и ацетат натрия, при возрастании объема в 141 раз сухой вес увеличивается в 55 раз, концентрация же в 2,5 раза уменьшается. Аналогичная картина наблюдается и в коацерватных каплях, в состав которых

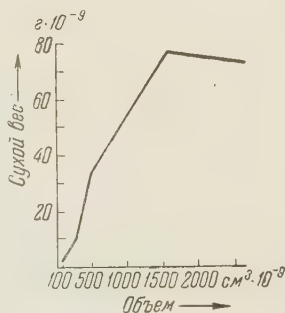


Рис. 3. Коацерватные капли из гуммиарабика и желатины

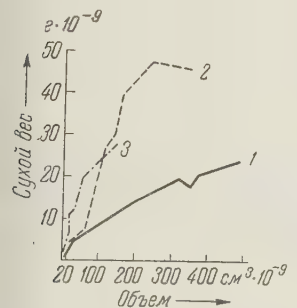


Рис. 4. Коацерватные капли из гуммиарабика и желатины (1), РНК, гуммиарабика и желатины (2) и ДНК, гуммиарабика и желатины (3)

входят ДНК, ацетат натрия, гуммиарабик и желатина. В этом случае увеличение объема в 10 раз сопровождается возрастанием веса в 8 раз и падением концентрации в 1,3 раза.

II. Концентрация гуммиарабика и желатины в отдельных коацерватных каплях в 12,47 раза выше, чем концентрация этих же веществ в исходных растворах, из которых образовались капли.

Таблица 1

Зависимость между объемом, сухим весом и концентрацией сухого вещества коацерватных капель

Состав коацерватной капли	Объем, см ³ · 10 ⁻³	Сухой вес, г · 10 ⁻³	Концентрация, г на 100 см ³
Гумми — желатина	13,96 2902,0	1,2 74,6	8,36 2,57
РНК — ацетат натрия — гумми — желатина	21,4 3016,8	4,28 235,01	20,0 7,79
ДНК — ацетат натрия — гумми — желатина	21,4 228,4	10,16 82,75	47,5 36,23

III. Наиболее высокая концентрация гуммиарабика, желатины, РНК и ацетата натрия наблюдается в мелких каплях. Мелкие капли более плотные, чем крупные. Для мелких капель характерна линейная зависимость между объектом капли, ее весом и концентрацией в ней сухого вещества.

Следует отметить, что точность измерений сухого вещества мелких коацерватных капель более высока, чем крупных капель.

IV. В одном и том же коацерватном состоянии из коацерватных капель и равновесной жидкости, имеются

самые разнообразные капли как по объему, так и по весу. При этом вес капель может быть таким же, как вес некоторых одноклеточных организмов.

Авторы пользуются случаем поблагодарить проф. А. Н. Захарьевского за помощь в исследованиях, а также акад. А. И. Опарина за постоянное и внимательное руководство данной темой.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Барер, Собрн. Методы цитологического анализа, ИЛ, 1957, стр. 109.
- ² Н. Евреинова, Усп. совр. биол., 7, в. 2, 177 (1954).
- ³ Т. Н. Евреинова, Н. В. Королев, ДАН, 87, 105 (1952).
- ⁴ А. И. Опарин, Возникновение жизни на Земле, Изд. АН СССР, 1957.
- ⁵ R. Barer, J. Opt. Soc. Am., 47, № 6, 545 (1957).
- ⁶ H. G. Bungenberg de Jong, La coacervation, Paris, 1937.
- ⁷ J. M. Mitchellson, L. M. Passando, F. H. Smith, Quart. J. Micr. Sci., 97, p. 2, 287 (1956).
- ⁸ R. L. Sidmann, J. Biophys. and Biochem. Cytol., 3, № 1, 15 (1957).

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ, В. А. ГАВРИЛОВА и И. Г. САВКИНА

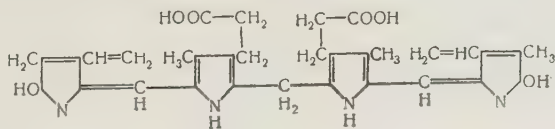
О ФОТОВОССТАНОВЛЕНИИ БИЛИРУБИНА И ПРОТОПОРФИРИНА В СВЯЗИ С ИЗУЧЕНИЕМ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 17 IX 1958)

Химический механизм реакции фотовосстановления хлорофилла и его аналогов, открытой и изученной в лаборатории фотобиохимии Института биохимии Академии наук СССР (^{1,2}), остается до сих пор неясным. Результаты сравнительного исследования различных порфириновых пигментов в отношении способности их к фотовосстановлению и характер спектральных изменений при фотовосстановлении (¹⁻⁴) свидетельствуют о том, что фотохимическое восприятие электрона пигментом с образованием ион-радикала типа семихинона (³⁻⁵) и дальнейшее темновое присоединение протона происходят по основной замкнутой системе конъюгированных связей (^{1,2}). Наличие или отсутствие в центре молекулы атома магния, а также характер замещающих боковых групп не имеют, по-видимому, принципиального значения для способности пигмента к фотовосстановлению, но оказывают влияние на ход всего процесса восстановления путем изменения кинетики прямых или обратных частных реакций (^{3,6}).

Несколько отличающаяся от вышеупомянутой точка зрения, приведенная в статье Ракова (⁷), который считает, что главную роль в этой реакции играет цикlopентановое кольцо, основана, по-видимому, на недоразумении. Большой экспериментальный материал, полученный в нашей лаборатории, не согласуется с данными, приводимыми этим автором. В противоположность утверждению последнего, фталоцианин магния, не обладающий цикlopентановым кольцом, прекрасно обратимо фотовосстанавливается при пониженной температуре, с образованием соединения, поглощающего в области 560 мμ (^{3,8}). Так же хорошо фотовосстанавливаются с образованием лабильных восстановленных продуктов и порфирины, у которых цикlopентановое кольцо отсутствует (^{9,10}).

С целью получения дальнейших данных по этому вопросу мы исследовали способность к фотовосстановлению билирубина, билинового пигмента, обладающего нижеследующей структурой (¹²):



В результате опытов выяснилось, что при освещении в тех условиях, когда максимумы поглощения хлорофилла и ряда других порфириновых пигментов, содержащих или не содержащих магний в центре молекулы, сильно и обратимо изменялись (^{1,2}), максимум билирубина только очень медленно и необратимо понижался. При впуске воздуха обратная реакция не шла.

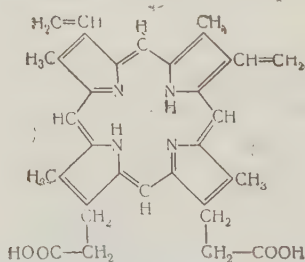
Это подтвердилось и при использовании электрометрического метода измерения окислительно-восстановительных потенциалов фотовосстанавливаемых растворов. В противоположность хлорофиллу и его аналогам (^{2,3,13}), освещение пиридинового или спиртового раствора билирубина, содержащего восстановитель, не приводило к быстрому передвижению его потенциала в отрицательную сторону. Даже при длительном освещении потенциал платинового электрода, опущенного в такой раствор, оставался почти на том же уровне, что и в начале опыта в темноте. Понижение температуры опыта до -40° также не изменило картины ни при спектральных, ни при электрометрических опытах.

Таким образом, воздействие света на эвакуированный раствор билирубина, содержащий восстановитель, не позволило обнаружить ни образования лабильной электродно-активной первичной восстановленной формы билирубина, ни более устойчивой вторичной восстановленной формы, характерных для пигментов порфиринового типа. Если фотовосстановление происходит, то оно, по-видимому, идет по схеме, кинетически отличающейся от принятой нами (^{2,3}), для обратимого фотовосстановления хлорофилла и его аналогов.

По-видимому, с этим связан тот факт, что фотосенсибилизирующая способность билирубина является значительно более низкой по сравнению с соответствующей способностью порфириновых пигментов. Это было уже отмечено прежними исследователями (¹²) и подтвердилось в наших опытах по сенсибилизации билирубином фотовосстановления различных красителей аскорбиновой кислотой в пиридиновом растворе при комнатной и низкой температурах. Роль первичной фотовосстановленной формы сенсибилизатора при фотосенсибилизации хлорофиллом и его аналогами была показана нами ранее (^{2,8,14}). Данные, которые можно рассматривать как подтверждающие на других объектах правильность точки зрения на первичную восстановленную форму, как на необходимый промежуточный продукт изменения пигмента при фотосенсибилизации, были приведены в работе Бриджа и Портера (¹⁵), нашедших для ряда хинонов явную корреляцию между их способностью к образованию подобных промежуточных продуктов и их способностью к фотосенсибилизации окислительно-восстановительных реакций.

Результаты опытов с билирубином, следовательно, прямо свидетельствуют в пользу предположения об основной роли замкнутой системы конъюгированных двойных связей при фотовосстановлении пигментов.

Дополнительным материалом, говорящим в пользу подобной точки зрения, служат результаты наших опытов по фотовосстановлению протопорфирина, структурная формула которого изображена ниже (¹²):



От гематопорфирина, способность которого к фотовосстановлению была показана ранее (^{9,10}), он отличается характером замещающих групп во 2-

и 3-м пиррольных ядрах. Вместо вторичных спиртовых остатков гематопорфирина, протопорфирин содержит две винильные группы.

На рис. 1 показаны изменения спектра поглощения эвакуированного пиридинового раствора протопорфирина, содержащего аскорбиновую кислоту, происходящие при освещении и обратной реакции восстановленного продукта при комнатной температуре. Подобно тому, как это имеет место в случае гематопорфирина, падение исходных максимумов при освещении сопровождается образованием нового максимума в области 655 м μ , и раствор из красно-оранжевого становится зеленым. В темноте, и в особенности при впуске воздуха, реакция идет обратно, и в значительной степени регенерирует исходный пигмент. Наряду с этим наблюдается и необратимый процесс, приводящий к образованию более устойчивых продуктов восстановления.

Фотовосстановление при температуре -40° в таком же растворе приводит к образованию весьма лабильного восстановленного продукта, поглощающего в области 470—475 м μ . Впуск воздуха в восстановленный при низкой температуре раствор вызывает почти мгновенное исчезновение образовавшегося продукта и регенерацию спектра исходного протопорфирина. По аналогии с обнаруженными и исследованными нами первичными процессами, происходящими при фотовосстановлении феофитинов а и б, протофеофитина и гематопорфирина (^{2,3}), мы можем считать, что этот продукт является первичной фотовосстановленной формой протопорфирина, свободным радикалом типа ионизированного семихинона (⁴).

При подогревании до комнатной температуры в анаэробных условиях этот продукт частью переходит во вторичный зеленый продукт и частью в исходный пигмент. Следует отметить, что в случае протопорфирина при таком подогревании образуется преимущественно исходный пигмент, тогда как в случае гематопорфирина равновесие лежит на стороне большего образования вторичной зеленой формы. Этот факт еще раз подтверждает предположение (^{2,3}), что хотя боковые замещающие группы не являются принципиально важными для способности пигмента к фотовосстановлению, они все же могут влиять на кинетику частичных реакций и, следовательно, на результат общей реакции.

Способность протопорфирина к образованию первичной электродно-активной формы подтверждается электрометрическими измерениями окислительно-восстановительных потенциалов. На рис. 2 показаны изменения потенциала пиридинового раствора протопорфирина, содержащего восстановитель, при комнатной и пониженной температурах. При освещении потенциал резко сдвигается в отрицательную сторону, что указывает на появление в растворе электродно-активных восстановленных продуктов. При выключении света, в случае опытов при комнатной температуре, потенциал быстро идет в обратную сторону, что свидетельствует о малой устойчивости

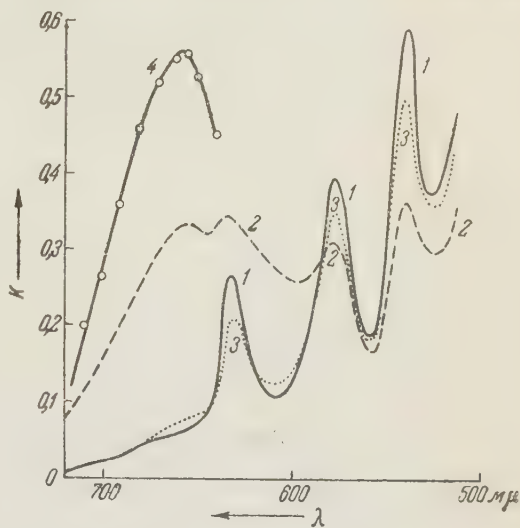


Рис. 1. Изменения спектра поглощения пиридинового раствора протопорфирина, содержащего аскорбиновую кислоту (10^{-2} мол/л). 1 — исходный спектр; 2 — после освещения (500 вт, 9 мин.); 3 — через 3 часа после впуска воздуха, в темноте; 4 — дифференциальный спектр 2—1 в удвоенном масштабе.

электродно-активных продуктов. При низкой температуре обратное повышение потенциала происходит только очень медленно, из чего следует, что образование неэлектродно-активных вторичных восстановленных продуктов из первичных и обратная реакция последних сильно заторможены, т. е. наблюдаются те же явления, что и в случае феофитинов^(2,3).

Одновременно с изменением окислительно-восстановительного потенциала наблюдается изменение электропроводности восстанавливающегося раствора. Однако, в отличие от феофитина и хлорофилла, здесь увеличение электропроводности при освещении наблюдается не сразу. В первые мгновения освещения электропроводность, наоборот, слегка понижается, и только затем начинается ее относительно медленное повышение. По-види-

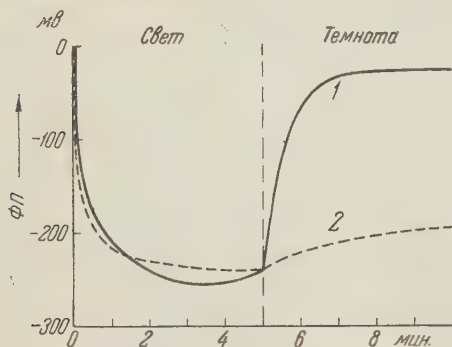


Рис. 2. Изменения окислительно-восстановительного потенциала (ФП) раствора протопорфирина в пиридине, содержащего аскорбиновую кислоту (10^{-2} мол/л). 1 — температура $+20^{\circ}$, 2 — температура -40°

мому, это связано с разницей в свойствах пигментов. Протопорфирин, в отличие от хлорофилла, обладающий свободными карбоксильными группами, может образовывать с пиридином солеобразное соединение, которое уже в темноте, по-видимому, заметно ионизировано.

Таким образом, описанные результаты свидетельствуют о том, что фотовосстановление протопорфирина, хотя и не обладающего циклопентановым кольцом, проходит, тем не менее, по той же схеме, что и фотовосстановление хлорофилла, и еще раз подтверждают, что именно кольцевая си-

стема конъюгированных двойных связей является местом локализации процесса фотохимического восстановления пигмента. Поглощенные световые кванты, воздействуя на π -электроны системы конъюгированных связей, приводят ее в такое состояние (по-видимому, в результате перехода в бирадикал⁽¹⁶⁾), при котором она оказывается способной к восприятию лишнего электрона. Локализация последнего, если она вообще имеет место, остается пока неизвестной. Прямым путем для разрешения этого вопроса явилось бы, по-видимому, установление химического строения заметно более устойчивой вторичной восстановленной формы пигмента, образующейся путем темнового присоединения протона^(1,2). Однако вследствие того, что вторичная форма в обычных условиях все же далеко не устойчива, исследование ее представляется также весьма затруднительным

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
15 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Красновский, ЖФХ, **30**, 1968 (1956). ² В. Б. Евстигнеев, ЖФХ, **32**, 969 (1958). ³ В. Б. Евстигнеев, Окислительно-восстановительные свойства хлорофилла в связи с его ролью при фотосинтезе, Докторская диссертация, М., 1956.
- ⁴ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **114**, 1066 (1957). ⁵ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **115**, 530 (1957). ⁶ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **74**, 781 (1950). ⁷ В. Расков, Н. Кёниг, Zs. f. Elektrochem., **62**, 482 (1958). ⁸ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **98**, 1017 (1954). ⁹ А. А. Красновский, К. К. Войновская, ДАН, **96**, 1209 (1954). ¹⁰ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **118**, 1146 (1958). ¹¹ А. А. Красновский, Е. В. Пакшина, ДАН, **120**, 581 (1958). ¹² Н. Fischer, H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, **2**, Leipzig, 1937, S. 621. ¹³ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **92**, 381 (1953). ¹⁴ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **119**, 125 (1958). ¹⁵ N. K. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc., A, **244**, 259, 276 (1958). ¹⁶ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947.

В. В. ПОЛЕВОЙ

ДИНАМИКА β -ИНДОЛИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В СОЗРЕВАЮЩИХ И ПРОРАСТАЮЩИХ СЕМЕНАХ КУКУРУЗЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 IX 1958)

Н. Г. Холодный в работах 1935—1936 гг. убедительно доказал наличие ауксина в эндосперме зрелых и прорастающих семян некоторых злаков ⁽¹⁾. Им было показано, что ауксин находится в эндосперме главным образом в связанной форме. При набухании зерна ауксин быстро переходит в свободное состояние и поглощается зародышем, хотя в зародыше на первом этапе прорастания свободный ауксин обнаружить не удастся. Биологический метод исследования ауксинов, с которым работал Холодный, не давал возможности идентифицировать активные вещества; поэтому автор писал о необходимости чисто химических исследований.

В настоящее время различными методами бесспорно доказано, что в семенах исследованных злаков — созревающих, зрелых и прорастающих — находится β -индолилуксусная кислота (ИУК) ⁽²⁻⁴⁾. Связанным ауксином также оказалась ИУК, которую можно освободить путем щелочного или ферментативного гидролиза ^(5, 6). Решающую роль в выяснении природы ауксинов семян злаков сыграли новые химические методы исследования ауксинов группы ИУК — колориметрический метод и хроматография на бумаге ^(3, 7-9).

Мы усовершенствовали метод количественного химического определения свободных и связанных индолил-группировок и применили его для выяснения динамики ауксинов группы ИУК в созревающих и прорастающих семенах кукурузы. Принцип метода определения ауксинов заключается в следующем: навеска растительного материала убивается паром, растирается и экстрагируется подкисленным эфиром с 5-кратной его сменой; эфир из экстракта отгоняется, остаток растворяется в воде; водный раствор экстрагированных веществ фильтруется, подщелачивается бикарбонатом натрия до pH 10 и встряхивается с эфиром (при этом в эфир переходят вещества нейтрального и щелочного характера); оставшийся водный раствор подкисляется до pH 3,0 и снова встряхивается со свежими порциями эфира (в эфир переходят кислотные соединения)*; две полученные эфирные фракции, из которых удаляется эфир, доводятся раствором уксуснокислого свинца и спиртом до 3 мл; после встряхивания этого водно-спиртового раствора с четыреххлористым углеродом (для очистки от жиров и пигментов) к 1 мл раствора добавляется 2 мл реактива Сальковского в модификации Гордона и Вебера (200 мл 37% HClO_4 + 4 мл 0,5 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ⁽⁷⁾; при наличии ИУК развивается красно-малиновая окраска; раствор через 55 мин. отфильтровывается и колориметрируется на электрофотоколори-

* Сухие семена и зародыши после 2 час. намачивания в воде содержат большое количество масел. В этих двух случаях ауксины кислотного характера отделялись по методу Бойсен — Иенсена (см.⁽⁴⁾), т. е. из сырого эфирного экстракта извлекались раствором бикарбоната натрия, а из последнего, после его подкисления, снова экстрагировались эфиром. Нейтральные и щелочные соединения, оставшиеся в сыром эфирном экстракте, извлекались спиртом из масляного остатка, полученного после полного удаления эфира.

метре с зеленым светофильтром. Для освобождения связанных индолил-группировок проводится щелочный гидролиз мезги, оставшейся после извлечения свободных производных индола. Точность колориметрического метода 3—5%, предел чувствительности 5 γ ИУК в 1 мл раствора. Для хроматографического разделения производных индола восходящим способом использовалась хроматографическая бумага Б № 2 (быстрая) Ленинградской бумажной фабрики, растворитель состава: изопропиловый спирт (28%), —аммиак — вода (12 : 1 : 1) и реактив Сальковского (200 мл 2,5% HClO_4 + 0,5 мл 0,5 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Объектом исследования служили семена кукурузы белых кремнистых сортов: Чакинская жемчужина и Костычевская. Работа с созревающими семенами проводилась в 1957 г., прорастающие семена анализировались в 1957—1958 гг. Семена заливались горячей водой, 2 часа намачивались при 36°, затем в течение 3 суток прорастали на влажной фильтровальной бумаге и, наконец, высаживались на стеклянные мостики в кюветы с прокипяченной водопроводной водой. Проращивание проводилось в темноте при 23°.

В результате проведенных анализов было обнаружено, что в созревающих семенах и в прорастающих семенах кукурузы (в зародыше и в эндосперме) имеется ИУК в свободной и связанной формах. ИУК идентифицировалась по положению и цвету пятна на хроматограмме. Для ИУК характерен красно-малиновый цвет пятна, если для проявления используется реактив Сальковского. Для идентификации ИУК на хроматограмме применялась и биологическая проба: тестом служили неотделенные корни 2-дневных проростков кукурузы, по Холодному ⁽¹⁾. Нужно сказать, что для ИУК из экстрактов (0,10—0,16 для свободной ИУК и 0,05—0,10 для ИУК из гидролизатов) в большинстве случаев был ниже R_f синтетической ИУК — свидетеля (0,29—0,34). Это объясняется большим количеством примесей, особенно характерных для щелочного гидролизата. При совместном нанесении в одно пятно раствора синтетической ИУК и экстракта R_f синтетической ИУК также оказывается смещенным. Кроме ИУК, других производных индола в экстрактах не обнаружено. В кислых фракциях, выделенных из зародышей 3 и 5 дней прорастания, появляются грязно-оранжевые пятна с R_f 0,36—0,43, в нейтральных фракциях — красно-бурые пятна с R_f 0,36 и 0,55, но все они, по-видимому, вызваны полифенолами, которые с реактивом Сальковского также дают цветные реакции.

Цифры, отражающие динамику ИУК в созревающих и прорастающих семенах кукурузы, полученные благодаря колориметрическому методу, приведены в табл. 1 и 2. Каждая цифра — среднее из двух-трех определений.

Таблица 1

Динамика ИУК в семенах кукурузы сорта Чакинская жемчужина на разных фазах спелости. Опыты 1957 г. (в γ на 1000 семян)

Формы ИУК	19 VIII зеленая	26 VIII ранняя молочная	6 IX поздняя молочная	10 IX средняя мо- лочная	15 IX ранняя вос- ковая (тесто)
Свободная	12,5	411	1375	1142	789
Связанная	150	3017	4200	3528	3203

Из табл. 1 видно, что в ходе развития початков кукурузы в семенах накапливаются ИУК, причем максимальное количество свободной и связанной ИУК приходится на фазу средней молочной спелости. Эти цифры хорошо согласуются с данными Хинсварка и др. ⁽²⁾, которые также с по-

мощью колориметрического метода нашли, что в фазе средней молочной спелости в семенах кукурузы содержится максимальное количество свободной ИУК. Хатчер ⁽¹⁰⁾, работавший с рожью, и Эвери и др. ⁽¹¹⁾, исследовавшие кукурузу применяя биологический метод исследования ауксинов, также показали, что в фазу молочной спелости в семенах накапли-

Таблица 2

Динамика ИУК в прорастающих семенах кукурузы сорта Костычевская. Опыты 1958 г. (в γ на 1000 штук зародышей или эндосперма)

Часть зерна	ИУК	Целое сухое зерно *	Проростки разного времени прорастания (намачивания)			
			2 часа	1 сутки	3 суток	5 суток
Зародыш (со щитком)	Свободная	—	16,8	6,4	7,8	33,0
	Связанная	—	227	148	360	325
Эндосперм	Свободная	34,7	94,0	65,2	36,4	14,1
	Связанная	4137	2546	2129	1432	1320

* Данные по целому сухому зерну условно, для удобства, отнесены к эндосперму, так как свободной ИУК в зародыше, по-видимому, нет, а связанная составляет не более 0,1 от ИУК эндосперма.

вается максимальное количество ауксинов, причем связанного ауксина во много раз больше, чем свободного (по данным Эвери — почти в 60 раз). На последующих этапах созревания количество свободного и связанного ауксинов падает, причем в зрелом зерне свободного ауксина почти нет, связанный же сохраняется еще в очень большом количестве, поэтому отношение связанного ауксина к свободному резко возрастает.

Из табл. 2 следует, что в сухом зерне кукурузы содержится небольшое количество свободной ИУК и в 120 раз больше связанной ИУК. По данным Хатчера ⁽¹⁰⁾, в зрелой зерновке кукурузы содержится 134 γ свободного ауксина в пересчете на ИУК и 7807 γ связанного (цифры получены биологическим методом), т. е. количество связанной ИУК в 60 раз больше количества свободной ИУК. Проведенный нами гистохимический анализ показал, что основная масса ИУК сухого зерна находится в эндосперме.

Табл. 2 показывает, что намачивание семян в течение 2 час. в воде при 36° приводит к уменьшению количества связанной ИУК в эндосперме на 40%. Содержание свободной ИУК в эндосперме за это же время увеличивается в три раза. Но все же это нарастание свободной ИУК (94 γ) ничтожно по сравнению с количеством исчезнувшей связанной формы (1591 γ). Проведенный анализ показал, что ИУК отсутствует в воде, в которой намачивались семена. Следовательно, потеря ауксина не может быть объяснена его вымыванием. Можно предположить, что за эти 2 часа происходит не просто передвижение ИУК из эндосперма в зародыш и откладывание ее там в виде запасной формы, но имеет место активное расходование ИУК на какие-то процессы, вероятнее всего — протекающие в щитке зародыша. Процесс потребления запасов ИУК эндосперма идет и в последующие дни прорастания, так что на 5 сутки в эндосперме остается лишь 32% первоначального количества этого ауксина. Эти данные хорошо согласуются с результатами опытов Холодного ⁽⁴⁾.

Что касается зародыша, то прежде всего нужно отметить, что свободная ИУК в зародыше на первых этапах прорастания практически отсутствует. Во всяком случае, цифры первых трех определений находятся на грани чувствительности метода. Несколько повышенное содержание ИУК

в зародышах после 2 час. намачивания, возможно, объясняется тем, что при отделении зародыша на щитке иногда остается корочка эндосперма богатого ИУК на этом этапе прорастания. Не обнаружили свободной ИУК в зародыше кукурузы за первые 2—3 дня прорастания и Картрайт, Сайн и Вейн, использовавшие биологический метод определения ауксинов после хроматографического разделения экстрагированных веществ на бумаге (1954). Однако, как видно из табл. 2, к 5 дню прорастания количество свободной ИУК в зародыше начинает возрастать.

Содержание связанной ИУК, которая в зародыше после 2 час. намачивания составляет лишь 0,1 часть количества связанной ИУК эндосперма, также начинает возрастать к 3—5 дню прорастания.

Приведенные данные не объясняют роли ИУК в процессах, связанных с созревaniem и прорастанием семян, но дальнейшее использование химического метода определения ауксинов открывает новые возможности изучения этого вопроса.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Холодный, Избр. тр., 1, 1956, стр. 375—394, 415—421. ² O. N. Hinrichsen, W. H. Houff, S. H. Wittwer, H. M. Sell, Plant Physiol., 29, 107 (1954).
- ³ B. B. Stowe, K. V. Thimann, Arch. Biochem. and Biophys., 51, 499 (1954).
- ⁴ P. M. Cartwright, J. T. Sykes, R. L. Wain, в кн. Chemistry and Mode of Action of Plant Growth Substances, N. Y., 1956, p. 32. ⁵ J. Berger, G. S. Avery jr., Am. J. Bot., 31, 203 (1944).
- ⁶ H. J. Teas, A. C. Newton, Plant Physiol., 26, 494 (1951).
- ⁷ S. A. Gordon, R. P. Weber, Plant Physiol., 26, 192 (1954).
- ⁸ S. P. Sen, A. C. Leopold, Physiol. Plant., 7, 98 (1954).
- ⁹ T. A. Bennett Clark, N. P. Keifford, Nature, 171, 645 (1953).
- ¹⁰ E. S. J. Hatcher, Ann. Bot., n. s., 9, 235 (1945).
- ¹¹ G. S. Avery jr., J. Berger, B. Shalucha, Ann. Bot., 29, 765 (1942).

АНАТОМИЯ РАСТЕНИЙ

А. Я. ШТРОМБЕРГ

**ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ КАМБИЯ В ЛИСТЬЯХ НЕКОТОРЫХ ДРЕВЕСНЫХ
ДВУДОЛЬНЫХ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 IX 1958)

Онтогенезу проводящей системы листа посвящено значительное количество исследований, однако в основном в них рассматриваются вопросы прокамбиальной дифференциации и формирования первичных проводящих элементов. Относительно наличия камбия и «вторичного» роста в проводящей системе листа имеется гораздо меньше данных. Ряд авторов отмечают наличие камбия в листьях древесных двудольных, не давая, однако, сколько-нибудь детального описания результатов деятельности этой меристемы (¹⁻⁷).

Скудность данных о камбиальной деятельности в листьях побудила нас провести ряд наблюдений в этом направлении. Прежде всего, нужно отметить, что, как выяснилось, наличие камбия не может быть выявлено путем просмотра поперечных срезов зрелых листьев. Нами не обнаружено признаков в расположении зрелых проводящих элементов или в их размерах, которые позволили бы с достоверностью отличить элементы, образованные прокамбием (особенно метаксилему), от элементов, отложенных камбием. Изучение прокамбиальных пучков на ранних этапах развития листа по выходе его из почки показало, что большей частью прокамбиальные клетки, так же как и камбиальные, характеризуются правильным радиальным расположением и тангентальной уплощенностью, почему эти признаки также не могут являться определяющими в разграничении этих двух типов меристем. Резкая граница между элементами ксилемы и флоэмы в какой-то степени может явиться признаком для установления наличия элементов, отложенных камбием, но тоже не во всех случаях. Самым надежным путем для обнаружения результатов деятельности камбия является подсчет прокамбиальных клеток на ранних этапах развития листа и сопоставление их количества с количеством ксилемных элементов в зрелом проводящем пучке; при этом следует учитывать, что первичная флоэма заканчивает дифференциацию значительно раньше ксилемы. В связи с этим необходимо отметить, что наблюдения над результатами деятельности камбия вообще гораздо удобнее вести на элементах ксилемы, чем флоэмы, благодаря гораздо более определенной структуре трахеальных элементов, их относительной долговечности и значительному объему, занимаемому ксилемой.

Что касается самих камбиальных клеток, то для их обнаружения необходимо тщательное изучение листа в онтогенезе с постоянным сопоставлением отдельных стадий развития проводящей системы. Такое исследование занимает, естественно, довольно много времени, почему мы осуществили его на сравнительно небольшом количестве древесных и кустарниковых растений, относящихся к различным систематическим группам и биологическим формам.

Среди исследованных нами растений был выявлен ряд видов, у которых установить наличие камбия в листе не удалось. К этим видам относятся

Betula chinensis, *Fagus orientalis* и *Celtis caucasica*. У этих растений проводящая система в черешке и главной жилке достаточно мощна, и в этом отношении она не отличается от проводящей системы тех растений, для которых характерно более или менее длительное функционирование камбия. Так, например, в ювенильном листе китайской березы 1 см длины, взятом 17 IV, в котором флоэма уже почти полностью дифференцировалась, а дифференциация ксилемных элементов только началась (образовано 1—2 протоксилемных элемента), число их вместе с недифференцированными клетками прокамбия (^{6,7}) соответствует количеству трахеальных элементов в проводящем пучке зрелого листа 7 см длины, взятого с дерева 29 X.

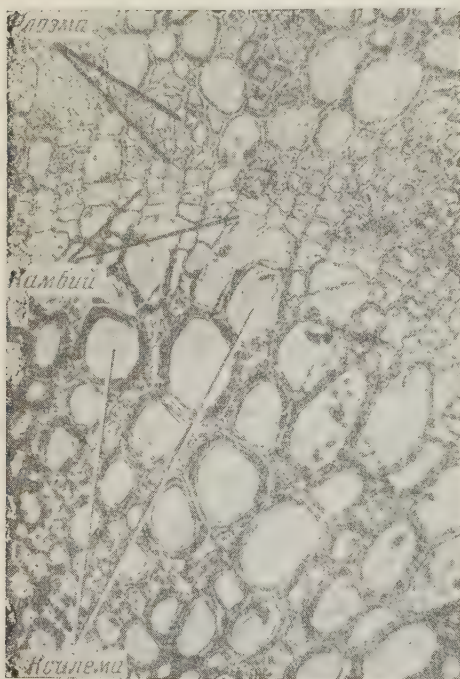


Рис. 1. *Ulmus montana* With. 17 IV 1957 г.
Средняя жилка листа у основания. 280×

У некоторых других растений камбий закладывается в проводящих пучках черешка и средней жилки листа, но деятельность его весьма ограничена. Так, например у винограда (*Vitis vinifera*) в жилке листа камбий не закладывается сплошным слоем, а представлен отдельными клетками или группами клеток. В проводящей системе черешка камбиальные инициалы делятся несколько раз, образуя сплошной слой в 2—3 ряда клеток. Этот камбиальный слой формирует как сосуды, так и мелкокалиберные элементы (трахеиды). В жилке листа камбиальные клетки образуют преимущественные мелкокалиберные элементы, играющие, по-видимому, только механическую роль.

У ильма (*Ulmus montana*) деятельность камбия в средней жилке выражена более отчетливо (рис. 1). Камбий, так же как у винограда, закладывается, когда первичная дифференциация еще не завершена полностью, и представлен ясно выраженным слоем толщиной в 3—4 клетки, которые к концу формирования проводящей системы в основном превращаются в мелкокалиберные элементы. Таким образом, в исследованных листьях листопадных видов камбий или отсутствует вовсе, или не проявляет более или менее заметной деятельности в жилках листа. Напротив, листья вечнозеленых видов характеризуются значительной деятельностью камбия. Так, у *Ligustrum vulgare* камбиальные клетки в средней жилке закладываются очень рано в онтогенезе проводящей системы листа из периферического слоя клеток прокамбия путем тангентального их деления. К этому моменту первичная ксилема сформирована еще не полностью, тогда как первичная флоэма заканчивает формирование. еще ко времени начала дифференциации первых протоксилемных элементов. Вначале камбиальный слой представлен в виде двух слоев клеток. Функциональная деятельность камбия наступает несколько позже, когда начинается одревеснение последних элементов первичной ксилемы (мелкокалиберных элементов). За это время успевает произойти еще 1—2 деления камбиальных инициалей, так что к моменту начала дифференциации камбиальных производных камбиальный слой увеличивается до 3—4 рядов клеток.

и количество это остается без изменения все время деятельности камбия (рис. 2). Последние клетки камбия дифференцируются в мелкокалиберные элементы. Камбий в средней жилке листа бирючины откладывает значительное количество трахеальных элементов, в том числе и сосудов, составляющих примерно $\frac{1}{3}$ всей массы водопроводящих элементов жилки, так что элементы протоксилемы иногда даже частично облитерируются. Нам не удалось установить увеличения массы флоэмных элементов после начала деятельности камбия, однако, по всей вероятности, вторичная флоэма в жилке листа формируется, судя по отдельным группам активно делящихся клеток непосредственно на периферии камбиального слоя. Константное количество клеток флоэмы можно объяснить облитерацией ее элементов, что в стебле является обычным явлением. Деятельность камбия в черешке *L. vulgare* наступает несколько раньше, чем в жилке, и там она более значительна. Камбиальные клетки и их деятельность отмечены также и для боковых жилок первого, второго и третьего порядков.

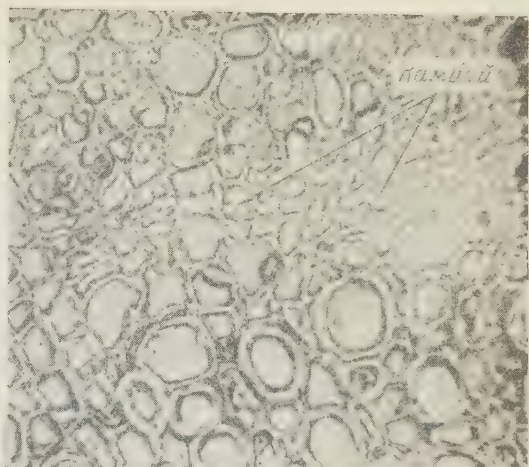


Рис. 2. *Ligustrum vulgare* L. 10 VI 1957 г. Средняя жилка листа у основания. 280×

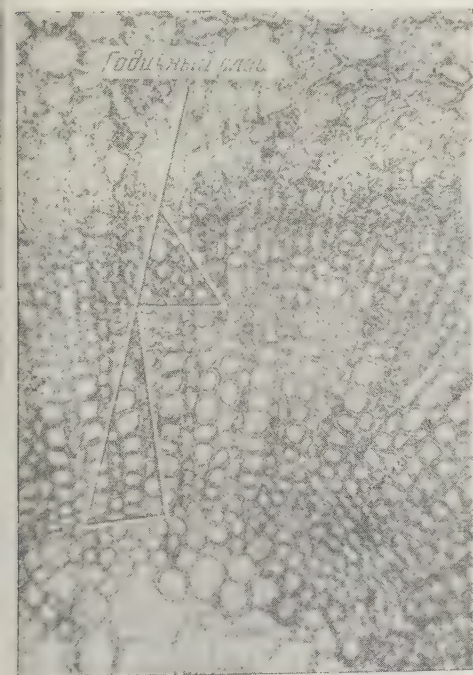


Рис. 3. *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl. 19 VI 1957 г. Средняя жилка листа у основания. 140×

В листе *L. vulgare*, так же как и у некоторых других вечнозеленых, деятельность камбия не завершается в первый год жизни листа, а весной, в начале вегетационного периода, камбий в листе, как это происходит в стеблях, реактивируется и на второй год деятельности откладывает довольно значительную массу древесины. Так как весенние сосуды намного более крупнопросветны, чем летние, прошлогодние, то в жилке листа, аналогично побегу, образуется годичный слой (рис. 3). Отмечены также участки формирования флоэмных клеток. Камбий в листе реактивируется не только в черешке и средней жилке, постепенно затухая от оснований к верхушке листа, но и в боковых жилках, где сосуды, образовавшиеся на второй год, также формируют сплошной слой.

Примерно по такому же плану протекает деятельность камбия в листе у *Laurocerasus officinalis* и *Viburnum rhytidophyllum*. Особенно мощный слой древесины откладывается на второй год в листе у *V. rhytidophyllum*,

где он составляет около $\frac{1}{3}$ от толщи всей проводящей системы листа (рис. 3). У лавровишни, листья которой часто живут несколько лет, на третий год никаких признаков реактивизации камбия не обнаружено.

В листьях *Ilex aquifolia* и *Euonymus japonica* камбий не возобновляет своей деятельности на второй год жизни листа. В первый год она значительна, хотя и несколько меньшая, чем в листьях *Laurocerasus officinalis* и *Viburnum rhytidophyllum*.

Таким образом, наши данные показывают, что в листьях исследованных пяти видов вечнозеленых растений деятельность камбия всегда отмирает на первый год, а иногда продолжается на второй, в то время, как у летнезеленых листьев изученных видов деятельность камбия или отсутствует вовсе, или происходит в очень ограниченных размерах. Конечно, круг наших объектов слишком узок, чтобы можно было утверждать с полной определенностью о неизменной связи между листопадностью и редукцией деятельности камбия в листе. Во всяком случае совершенно очевидно, что в листьях двудольных древесных и кустарниковых растений существуют различные формы деятельности камбия, причем в некоторых случаях камбий полностью дифференцируется в механические элементы. В черешках деятельность камбия более выражена, чем в средней жилке, а в этой последней камбий более активен в ее нижней части и у некоторых растений выклинивается уже в середине листа.

Как показали наши наблюдения, камбиальные клетки в проводящей системе листа возникают, как правило, из периферического слоя клеток прокамбия, путем их тангентального деления. Тем самым подтверждается точка зрения⁽²⁾, согласно которой прокамбий и камбий являются двумя стадиями развития одной и той же меристематической ткани.

Работа проводилась при консультации проф. А. А. Яценко-Хмелевского. Ряд ценных советов по литературе вопроса был получен от проф. Е. М. Эзау (Дэвис, Калифорния, США). Пользуясь случаем, приношу им благодарность.

Тбилисский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт

Поступило
24 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Александров, *Анатомия растений*, М., 1954, стр. 309. ² K. Esau, *Plant Anatomy*, N. Y.—London, 1953, 381. ³ J. H. Elliot, *Ref. Bot. Cbl.*, 5—6, 199 (1935). ⁴ J. H. Elliot, *Ann. Bot.*, 1, 1, 107 (1937). ⁵ S. Watari, *J. Fac. Sci. Tokyo Univ., Sec. 3, Bot.* 5, 3, 195 (1939). ⁶ E. Plymale, R. B. Wylie, *Am. J. Bot.*, 31, 2, 99 (1944). ⁷ B. Samantarai, T. Kabi, *Current Sci. (India)*, 26, 4, 120 (1957).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ф. Л. КАЛИНИН

**НЕКОТОРЫЕ МОРФО-ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ЭМБРИОГЕНЕЗА РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 IX 1958)

Процесс построения семени обнимает собой весь период эмбрионального формирования растительного организма.

Большинство работ по эмбриологии высших растений имеет описательный характер (^{1,3-5}). Между тем физиолого-биохимическое направление в эмбриологии дает возможность изучения закономерностей, определяющих более глубокие соотношения и связи между формой и обменом веществ и гавит на реальную почву возможность развития экспериментальной эмбриологии.

Изучение закономерностей эмбриогенеза нами было начато с проследивания некоторых морфологических и физиологических особенностей формирующегося зародыша и эндосперма. В качестве объектов изучения были взяты озимая пшеница Лютесценс 17, яровая пшеница Арнаутка Лемерчанская, редька сорта Грайворонская.

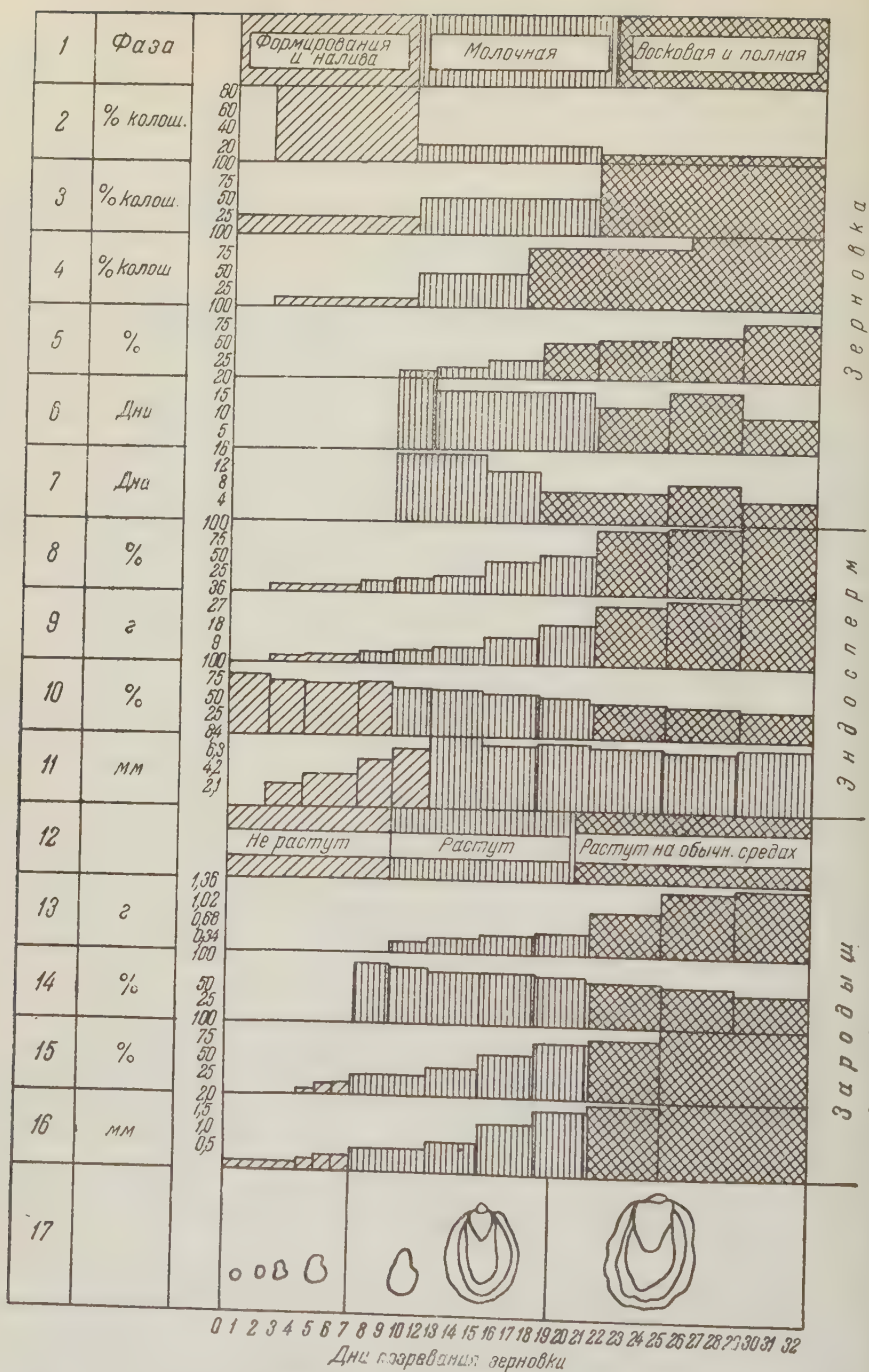
У зародышей этих растений на разных этапах эмбриогенеза были пролежены: особенности прохождения процессов яровизации при температурах 0—3, 5 и 12°; изменение всхожести; энергия прорастания; ход роста дифференциации на ткани и органы; нарастание сухого вещества; способность зародышей расти *in vitro* на простых и сложных органических средах; изменение оводненности тканей.

Характер изменения каждого морфо-физиологического показателя для озимой пшеницы Лютесценс 17 представлен графически на рис. 1.

Исходя из характера и времени наступления заметных переходов в изменении размера, формы, хода дифференциации и других признаков, можно наметить три различных состояния, через которые зародыш пшеницы последовательно проходит в своем развитии. Первое из них сопровождается интенсивным накоплением массы клеток без их дифференциации; второе — быстрым ростом и интенсивными формообразовательными процессами; третье — торичными морфологическими изменениями (образование проводящей системы и др.).

При этом в зародыше и эндосперме происходит существенное изменение в содержании воды и сухого вещества. В процессе эмбриогенеза содержание воды в тканях формирующегося зародыша заметно более высокое, чем в эндосперме (рис. 1, 10, 14). Содержание воды в зародыше и эндосперме по мере их развития уменьшается, причем на 7—9 и 17—20 день их формирования отмечается более резкое уменьшение количества воды.

По мере формирования количества сухих веществ неуклонно нарастает как в зародыше, так и в эндосперме (рис. 1, 9, 13). При этом на 9—11 и 17—20 день формирования зерновки темп накопления сухих веществ резко возрастает. Так, например, на 17 день созревания зерновки озимой пшеницы содержание сухого вещества составляло: в зародыше 22,8, а в эндосперме 53,4%, а на 20 день соответственно 61,3 и 84,0% от максимального.



Способность незрелых зародышей к прорастанию в сильной степени зависит от этапа эмбрионального формирования. У семян, убранных и сразу же обмолоченных, зародыш приобретает способность к прорастанию на 7—9 день формирования (рис. 1, 5). Резкое, скачкообразное изменение способности незрелого зародыша к прорастанию наступает приблизительно на 17—20 день созревания зерновки. Непосредственную связь со способностью зародыша к прорастанию имеет изменение его морфологических особенностей (рис. 1, 17), т. е. хода дифференциации. На 6—7 день жизни начинается усиленный процесс дифференциации, причем одним из первых образований формируется точка роста. К 17 дню созревания зерновки процесс дифференциации в основном заканчивается.

Таким образом, одним из важнейших условий, определяющих способность незрелого семени к прорастанию, является ход дифференциации зародыша на первичные органы. Способность незрелых семян к прорастанию резко возрастает, если после уборки они некоторое время остаются на растении.

От хода дифференциации зависит также способность незрелого зародыша к росту на синтетических питательных средах (рис. 1, 12). На средах ложного органического состава зародыш до начала дифференциации на первичные органы не растет, с началом же дифференциации он легко растет и развивается во взрослое растение. Зародыш, в котором процессы дифференциации окончены и в тканях которого наступило более интенсивное отложение запасных веществ, способен расти на средах, состоящих из раствора смеси минеральных солей с добавлением к нему сахарозы.

Большой интерес представляет отношение формирующегося зародыша к пониженным температурам (рис. 1, 2, 3, 4). При воздействии на зародыш на разных этапах эмбриогенеза температурой 0—3, 5 и 12° наблюдается различный характер прохождения процессов яровизации: чем эмбрионально старше зародыш, тем лучше и быстрее протекают в нем процессы яровизации при сравнительно более низкой температуре (0—3 и 5°) (рис. 1, 3, 4). На ранних этапах эмбриогенеза у озимой пшеницы процессы яровизации протекают при 12—14° (рис. 1, 2), то есть при температурных условиях, характерных для прохождения этой стадии у яровой пшеницы. Из этого следует, что яровая форма пшеницы в филогенетическом отношении является предшественником озимой пшеницы.

Таким образом, ход прослеженных нами показателей говорит о том, что в процессе эмбрионального формирования растение проходит через ряд последовательных этапов: преимущественного формирования эндосперма, преимущественного развития зародыша, отложения запасных веществ. Эти этапы можно кратко охарактеризовать следующим образом.

Этап преимущественного формирования эндосперма продолжается до 7—10 дня созревания зерновки. В зародыше в это время протекают первые деления клеток. Идет интенсивный процесс накопления массы клеток без дифференциации на органы; точка роста еще не сформировалась; отмечается незначительное увеличение длины; ткани имеют высокое насыщение водой. Зародыши на этом этапе не растут в искусственных стерильных условиях даже на средах сложного органического состава. Эндосперм интенсивно растет и в короткий срок (7—8 дней после опыления) достигает своей предельной величины; ткани отличаются высокой оводненностью. Прирост сухого вещества в этот период незначителен.

Преобладание процессов формирования эндоспермальной ткани и отставание в развитии зародыша, а также отсутствие в последнем дифференцированной точки роста определяют физиологические функции зерновки на данном этапе развития, который совпадает с фазой формирования и налива зерновки. Она не обладает способностью к прорастанию, а если прорастание и наступает, то лишь по истечении продолжительного времени

(16—20 дней). На воздействие пониженными температурами 0—3 и реагирует слабо.

Этап преимущественного развития зародыша продолжается с 7—10 до 17—21 дня созревания зерновки. В зародыше возникают процессы, ведущие к дифференциации органов. К концу периода зародыш структурно и биохимически достигает приблизительно 90 % своего максимального размера. Интенсивный рост и дифференциация сопровождаются незначительным приростом сухого вещества. В начале этапа зародыш, отчлененный от материнского растения, приобретает способность расти и развиваться во взрослое растение на синтетических средах сложного органического состава. Размеры эндосперма мало изменяются; в нем отмечается интенсивный прирост сухого вещества; влажность тканей постепенно снижается.

Зерновка находится в фазе молочной или зеленой спелости; происходит резкий скачок в ее способности к прорастанию и восприимчивости к пониженным температурам. Таким образом, второй этап отличается значительной физиологической активностью зародыша.

Этап отложения запасных веществ продолжается с 20—21 дня до конца созревания зерновки. В зародыше заканчиваются процессы дифференциации; он достигает своей естественной величины; заметное падение влажности его тканей сопровождается интенсивным процессом накопления сухого вещества: за этот период в нем накапливается 70 % всех сухих веществ. В отчленном состоянии зародыш способен расти на средах, состоящих из смеси минеральных солей и сахарозы. В эндосперме продолжается медленное нарастание сухого вещества и резкое падение содержания воды.

Зерновка достигает полной зрелости, обладает практически всхожестью, восприимчивость к пониженным температурам у нее снижается.

Аналогичные закономерности в ходе прослеженных показателей в процессе эмбрионального развития отмечены и у яровой пшеницы Арнау-Немерчанская и редьки сорта Гайворонская.

Научно-исследовательский институт физиологии растений
Украинской Академии сельскохозяйственных наук

Поступило
30 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Магешвари, Эмбриология покрытосеменных, М., 1954. ² И. В. Минин, Соч., 3, 1948, стр. 327. ³ Я. С. Модилевский, Эмбриология покрытосеменных растений, Киев, 1953. ⁴ K. Schnarf, Embryologie der Angiospermen, Berlin, 1929. ⁵ K. Schnarf, Vergleichende Embryologie der Angiospermen Berlin, 1931.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. А. КАЧАН и М. А. ШЕРСТОБОВА

ДЕЙСТВИЕ СВЕТА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛИСТЬЕВ
КАРТОФЕЛЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 IX 1958)

Облучая лампой накаливания нитчатую водоросль *Clodophora*, а также одноклетчатую водоросль *Chlorella* в питательных растворах, Л. Г. Яглова⁽¹⁾ наблюдала уменьшение электропроводности системы; при последующем же затемнении электропроводность росла. Этот факт отражает в основном изменение концентрации ионов в питательном растворе: во время освещения происходит поглощение водорослями ионов из питательного раствора, а при выключении источника света, наоборот, часть ионов переходит из клеток водорослей в раствор. Используя уравнение Максвелла, которое применяется главным образом в работах по определению электропроводности эритроцитов, Л. Г. Яглова делает ряд важных выводов, в частности об уменьшении при облучении концентрации свободных ионов не только в окружающем клетки растворе, но и в самих клетках. Между тем, измерение величины сопротивления среды, которое используется для расчета сопротивления суспендированных частиц, производилось в обычных условиях.

В связи с этим представлялось интересным получить прямые опытные данные о характере изменения электропроводности зеленых частей растений как в процессе действия света, так и непосредственно после выключения источника света,— тем более, что в работе В. Б. Евстигнеева и В. А. Гавриловой⁽²⁾ установлено, что облучение видимым светом обезжженных пиридиновых растворов хлорофилла, феофитина и фталоцианина в присутствии восстановителей (например, фенилгидразина) уже через 5—30 сек. вызывает увеличение электропроводности. При более длительном облучении электропроводность снижается, однако при температуре +40° падение электропроводности наблюдается только после затемнения раствора. Полученные В. Б. Евстигнеевым и В. А. Гавриловой данные подтверждают высказанное ранее в этой же лаборатории предположение^(3,4) об образовании при фотовосстановлении хлорофилла и его производных весьма реакционноспособной и обладающей зарядом промежуточной формы пигментов.

Измерение электропроводности производилось нами в электродной ячейке (рис. 1), в которой два платиновых пружинящих электрода укреплялись на стеклянной пластинке; расстояние между электродами 10 мм. Для опытов использовались свежесорванные листья картофеля и *Echeveria*, которые после промывки дистиллированной водой и высушивания между слоями фильтровальной бумаги помещались в электродную ячейку. Эпизодически в месте контакта листа с платиновыми электродами снимался, а черешок листа опускался в пробирку в водой. Лист картофеля плотно прижимался к пружинящим электродам при помощи стеклянной вставки. Электродная ячейка находилась в кассете, что позволяло измерять электропроводность как в темновых условиях, так и при облучении. Источником света во всех опытах служила кинолампа 500 вт. Свет от киноламп фоку-

сировался на электродную ячейку большим конденсором. Инфракрасные лучи поглощались фильтром — раствором медного купороса.

Измерение электропроводности производилось обычным методом с использованием генератора (2500 гц), снабженного индикаторной лампой 6-Е-5. Постоянная сосуда определялась по 0,1 *N* раствору KCl. Для заполнения раствором хлористого калия электродной ячейки передняя часть ее закрывалась стеклянной пластинкой. Измерив при помощи микрометра толщину листа, мы могли вычислить значение удельной электропроводности χ . Так как различные участки листа имеют различную толщину, рассчитанные нами значения удельной электропроводности имели некоторую ошибку. Однако полученные таким путем значения χ все же давали основание для сопоставления с погрешностью в пре-

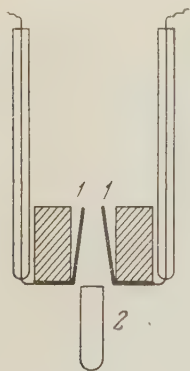


Рис. 1

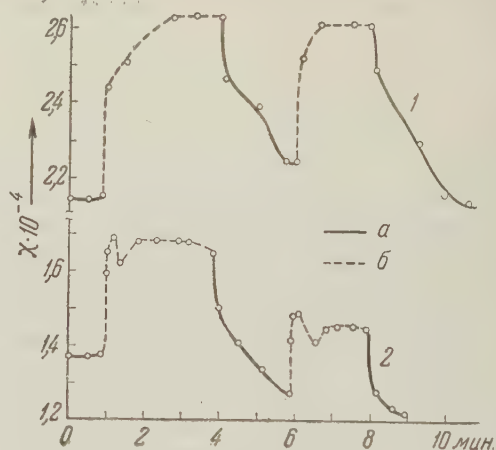


Рис. 2

Рис. 1. Электродная ячейка. 1 — платиновые пружинящие электроды, 2 — сосуд для раствора.

Рис. 2. Удельная электропроводность старого (1) и молодого (2) листьев картофеля: а — в темновых условиях, б — во время облучения

делах 10—20% данных измерений отдельных серий опытов на разных листьях.

Контрольные измерения показали, что электропроводность листа изменялась во времени в отсутствие света в пределах 10—15 мин. при комнатной температуре.

На рис. 2 приведены кривые, показывающие изменение удельной электропроводности старого (1) и молодого (2) листьев картофеля. Из их рассмотрения следует, что уже в течение первых секунд облучения наблюдается резкое увеличение электропроводности листа. Затем подъем прекращается и электропроводность в течение опыта не изменяется. При выключении света электропроводность снижается, последующее облучение вновь вызывает увеличение электропроводности, однако фотостационарное состояние теперь расположено в области более низких значений χ . Эффект наблюдается не только при облучении нефiltroванным светом киноламп, но также и при действии монохроматических лучей в области красного и синего максимумов поглощения хлорофилла. Следует отметить, что при облучении заведомо убитых нагреванием листьев значения удельной электропроводности резко увеличивается, но эффект изменения электропроводности под действием света на таких листьях выражен значительно слабее, чем на живых листьях. Однако и в этом случае ход кривых изменения электропроводности при облучении и после выключения света напоминает кривые, полученные В. Б. Евстигнеевым и В. А. Гавриловой в пиродинах растворах феофитина и хлорофилла при -40° .

Как показали наши опыты, эффект изменения электропроводности

вовсе отсутствует на несодержащих хлорофилл корнеплодах — красной свекле и моркови. Отсюда следует, что в наблюдаемом нами эффекте на живых листьях важное значение имеет наличие хлорофилла.

Характерно, что типичные яды для ферментов ⁽⁵⁾, имеющие прямое отношение к фотосинтезу, подавляют эффект изменения электропроводности. На рис. 3 приведены результаты измерений зависимости понижения удельной электропроводности $\Delta\chi$ от времени выдерживания листа в растворах различных ядов. На этом же рисунке кривая 1 соответствует значениям $\Delta\chi$ для листа, не обработанного ядом. Кривая 2 получена на листьях, обработанных солянокислым гидроксиламином ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot 10^{-3}$ мол/л). Из хода этой кривой видно, что при в течение 23-минут предварительной обработки листа в растворе указанной концентрации гидроксилана полностью подавляется эффект изменения электропроводности при облучении листьев картофеля. На кривых 3 и 4, полученных на растворах

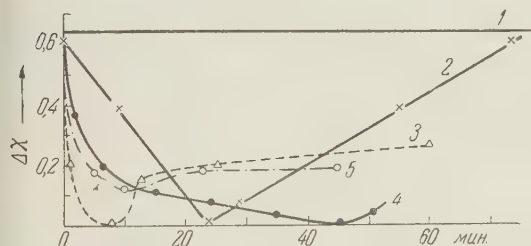


Рис. 3

Рис. 3. Изменение удельной электропроводности $\Delta\chi$ при облучении кинолампой листьев картофеля, предварительно выдержанных в растворах: 1 — в чистой воде, 2 — в солянокислом гидроксиламине (10^{-3} мол/л), 3 — в о-фенантролине ($1,7 \cdot 10^{-3}$ мол/л), 4 — в о-фенантролине ($1,7 \cdot 10^{-4}$ мол/л), 5 — в медном купоросе (10^{-3} мол/л). Время облучения 1 мин.

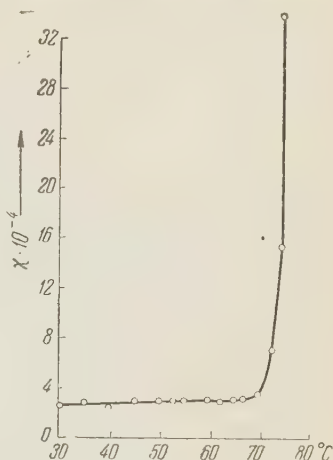


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности листьев от температуры

о-фенантролина концентрации $1,7 \cdot 10^{-3}$ и $1,7 \cdot 10^{-4}$ мол/л соответственно, видно, что подавляющее действие яда в наших опытах зависит не только от времени выдерживания листьев в растворе, но и от концентрации в нем яда. С увеличением концентрации яда минимум на кривых смещается в сторону уменьшения экспозиции листа в растворе яда. Интересно, что при дальнейшем увеличении времени контакта листа с ядом, или увеличении концентрации яда в нем, в листе вновь увеличивается электропроводность при облучении. Эти опыты с несомненностью показывают значительную роль ферментов в процессе фотопроводимости листа картофеля.

Контрольные опыты по измерению электропроводности листьев в темновых условиях при различных температурах представлены на рис. 4. Для этих опытов использовались мясистые листья Echeveria, так как листья картофеля (несмотря на то, что черешки их находились в воде) высыхали, и сопротивление их увеличивалось. Из хода кривой зависимости удельной электропроводности от температуры видно, что вначале наблюдается сравнительно небольшое увеличение электропроводности при повышении температуры до $\sim 50^\circ$. Лишь только при довольно высоких температурах ($60-70^\circ$), при которых безусловно происходит уже коагуляции коллоидов, наблюдается резкое увеличение электропроводности.

Следует отметить, что если лист сразу поместить в термостат с температурой порядка $100-120^\circ$, то наблюдается некоторый индукционный период, длящийся 5—6 мин., после которого происходит рост электропроводности.

сти. При облучении же листьев кинолампой в наших опытах наблюдается резкое увеличение электропроводности уже в течение первых 10—15 с. Специально поставленные опыты показали, что за время облучения лист не нагревается выше 25—30°.

Таким образом, можно считать установленным, что основным фактором, ответственным за увеличение электропроводности листьев картофеля в наших опытах является свет в первые секунды его действия, что не может быть замеченным в условиях опытов Л. Г. Ягловой⁽¹⁾.

Следует думать, что дальнейшее изучение действия света и, особенно, его влияний на электропроводность листьев различных растений может представлять не только теоретический, но и практический интерес.

Белцерковский
сельскохозяйственный институт

Поступило
8 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Г. Яглова, Биофизика, 3, 168 (1958). ² В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 103, 97 (1955). ³ А. А. Красновский и др., ДАН, 103, 421 (1948); 69, 393 (1949); 73, 1239 (1950); 81, 1105 (1951); 81, 879 (1951); 89, 527 (1953). ⁴ В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 91, 899 (1953); 92, 381 (1954); 95, 841 (1954); 96, 1201 (1954); 98, 1017 (1954); 100, 131 (1955). ⁵ Е. Рабинович, Фотосинтез, 1, гл. XII, 1951; 2, гл. XXVII, ИЛ, 1953.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. А. ОДУМАНОВА

**О СВЯЗИ МЕЖДУ ФОТОСИНТЕЗОМ И ФОТОПЕРИОДИЗМОМ
РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 IX 1958)

Под влиянием оптимальных фотопериодических условий в растениях происходят необратимые изменения обмена веществ, приводящие к репродуктивному развитию. Фотопериоды представляют собой диалектическое единство света и темноты в определенных их сочетаниях. В светлые часы фотопериода осуществляется важнейший процесс метаболизма растений — фотосинтез. Ряд исследований обнаруживают, что в условиях, исключающих фотосинтез, фотопериодическая реакция не проходит даже под влиянием оптимальных фотопериодов.

Паркер и Бортвик ⁽⁶⁾ показали, что у растений сои Билокси не образуется цветочных зачатков, если они воспринимают короткий день в атмосфере, лишенной углекислоты. Хардер и Уич ⁽⁵⁾ получили аналогичные данные, работая с листом Каланхоэ. В опытах Б. С. Мошкова ⁽¹⁾, начатых еще в 1939 г., лист периллы, помещенный в атмосферу без углекислоты, оказался неспособным реагировать на оптимальный фотопериодический режим. Анализируя литературный материал, М. Х. Чайлахян ⁽²⁾ приходит к выводу о фотосинтетическом характере реакций фотопериодизма.

Все перечисленные факты относятся к короткодневным растениям; подобных сведений, касающихся растений длинного дня, в литературе не имеется.

В целях выяснения роли фотосинтеза в процессах репродукции мы провели изучение фотопериодической реакции растений в условиях отсутствия фотосинтеза. Объектами наших опытов были как короткодневные, так и длиннодневные растения. Около месяца растения абиссинской капусты (*Brassica crenata*) выращивались на 14—15-часовом дне, а растения периллы масличной (*Perilla ocymoides*) — при непрерывном освещении люминесцентными трубками ДС. В этих условиях они образуют пышную вегетативную массу, но в силу неблагоприятной для развития длины дня не могут перейти к цветению.

Для опыта отбирались одинаково развитые экземпляры и подвергались следующей операции. Растения периллы декапитировались, затем на них удалялись все листья и все точки роста, кроме одного листа (4-го яруса) и двух зачаточных пазушных побегов (2-го яруса). У растений абиссинской капусты сохранялся 1 лист (7-й или 8-й) и верхушечная точка роста.

Опытные растения помещались в световые установки из зеркальных ламп накаливания 500 вт с водяным фильтром. Мощность лучистого потока, падавшая на поверхность листьев периллы, была около 250 вт/м², в случае абиссинской капусты она составляла около 100 вт/м².

Для каждой культуры мы имели два варианта: I вариант — лист подвергается воздействию фотопериодических условий в атмосфере, лишенной CO₂; II вариант — лист получает фотопериодические условия в атмосфере лаборатории, содержащей 0,927—1,425 мг/л CO₂.

Листья растений I варианта заключались в специальные камеры тонкого стекла, через которые в течение всего опыта протягивался воздух, очищенный от углекислоты.

Лист вводился в камеру с помощью разрезанной резиновой прокладки и сальника из ваты, пропитанной замазкой из смеси воска с вазелином. Это обеспечивало абсолютную герметичность камеры, необходимую в наших опытах. Воздух, лишенный углекислоты, поступал в камеру через четыре отстойка, расположенных в зоне основания листа. Постоянный и равномерный ток воздуха осуществлялся благодаря непрерывной работе водоструйного насоса, подсоединенного к камерам через предохранительную двухгорлую склянку Вульфа. Очистка воздуха от углекислоты

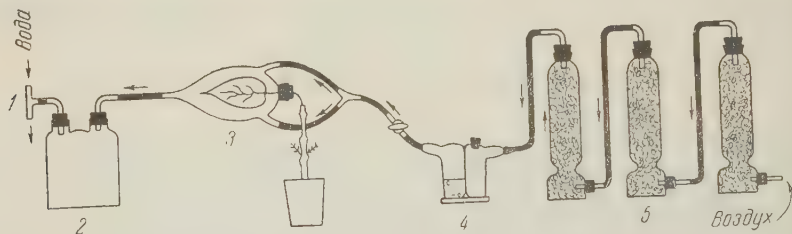


Рис. 1. Схема прибора для очистки воздуха от CO_2 и его соединения с камерой для места. 1 — водоструйный насос, 2 — предохранительная двухгорлая склянка Вульфа, 3 — камера для листа, 4 — склянка Тищенко с баритом, 5 — колонки с натронной известью. Стрелки указывают направление тока воздуха

газа производилась в трех колонках с тубусом, наполненных натронной известью. Для контроля за полнотой очистки воздуха от CO_2 мы ввели специальное приспособление. Оно заключалось в следующем. Воздух перед подачей в камеры проходил через склянку Тищенко, куда наливалось некоторое количество 1/40 N барита, оттитрованного 1/40 N соляной кислотой почти до точки перехода фенолфталеина. Такой раствор имел бледно-розовый цвет. При стоянии на воздухе он обесцвечивался в течение 1—3 мин. При просасывании обычного воздуха через раствор обесцвечивание происходило почти мгновенно. При токе воздуха через этот раствор в условиях опыта его постоянная бледно-розовая окраска говорила об абсолютном отсутствии углекислого газа в воздухе, прошедшем через очистительные колонки. Схему описанного монтажа можно видеть на рис. 1.

Растения II варианта, получавшие обычный лабораторный воздух, служили контролем к I варианту.

Температура листьев, измеряемая в течение опыта с помощью полупроводникового микротермометра сопротивления, мало отличалась от температуры окружающего воздуха и достигала 19,8—21°.

Оба варианта масличной периллы с 10 XII 1955 г. содержались в условиях короткого 8-часового дня. Фотопериодическое воздействие продолжалось две недели. С 24 XII все растения были переведены на непрерывное освещение прежней мощности в тех же установках. Листья, освобожденные из камер, теперь находились в атмосфере обычного воздуха. За растениями в течение всего опыта проводились фенологические наблюдения. Все листочки, появлявшиеся на пазушных побегах, тщательно удалялись, так как они могли нарушить ход фотопериодической реакции.

2 I 1956 г. появились зачатки соцветий у экземпляров II варианта. Через полмесяца эти растения зацвели. Растения I варианта, листья которых получали короткий день в атмосфере без углекислоты, по прошествии 2—3 мес. оставались вегетативными.

Этот визуальный результат был подтвержден микроскопическим анализом точек роста (рис. 2). Точки роста I варианта были вегетативными

растения II варианта имели репродуктивные точки роста, в пазухах зачаточных листочков располагались зачатки отдельных цветков.

Для введения листа в камеру его черешок плотно обертывается сальником.

Для выяснения вопроса о том, не оказывает ли подобная процедура влияния на передачу фотопериодического стимула от листа к точкам роста пазушных побегов, мы герметично обернули сальником черешки нескольких контрольных растений (вариант II). Оказалось, что такое воздействие не блокирует передачи фотопериодической реакции от листа к точкам роста, так как цветение у экземпляров со свободным черешком у растений с черешком, обернутым сальником, было одновременным. Однако в течение опыта стало очевидным, что обертывание черешка приводит к полному прекращению его роста в длину. В то время как свободные черешки за две недели опыта увеличили свою длину от 3,5—4 до 5,5—6 см, обернутые черешки сохранили свои первоначальные размеры (около 3,5 см).

Переходим к описанию опытов с абиссинской капустой. С 10 I 1956 г. два варианта абиссинской капусты были оставлены на непрерывное освещение, которое продолжалось в течение 10 суток. 19 I все растения были опять помещены на 14-часовой день под люминесцентный свет в атмосферу лабораторного воздуха. Все вновь образующиеся листочки на вертушечном побеге удалялись по достижении $0,25-0,5 \text{ см}^2$. Наблюдение за развитием питных растений показало следующее. 22 I у растений II варианта, получавших непрерывное освещение в условиях обычного воздуха, появились утолщения, а через 11—12 дней они зацвели. Экземпляры I варианта, листья которого в период непрерывного освещения лишались углекислоты, через 3—4 мес. все еще оставались вегетативными.

Результаты опытов с периллой и с абиссинской капустой со всей очевидностью говорят о том, что изъятие из атмосферы углекислого газа лишает лист возможности воспринимать оптимальные для развития условия освещения. В итоге такие растения остаются вегетативными, тогда как контрольные растения, пользовавшиеся обычным воздухом, бутонизируют и цветут в нормальные сроки.

Как показывают работы В. А. Чеснокова и А. М. Степановой⁽³⁾, углекислота, поступающая через лист, является основным источником углеродного питания растений. Помещая лист в ток воздуха, свободного от углекислого газа, мы исключаем фотосинтез. По указаниям Габриелсон⁽⁴⁾, в тонких листьях в этих условиях не происходит реассимиляции углекислоты дыхания, и никакого фотосинтеза обнаружить не удастся.

Полученные нами данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Лист, помещенный в атмосферу без углекислого газа, перестает воспринимать оптимальные для развития условия освещения, в результате чего растение не может перейти к репродукции и остается вегетативным.

2. Для нормального течения фотопериодической реакции необходимо, чтобы в листе, получающем фотопериодический импульс, одновременно происходил и процесс фотосинтеза.

3. Данное утверждение справедливо как для короткодневных растений, так и для растений длинного дня.

4. Приведенные материалы говорят о тесной связи фотопериодической реакции с фотосинтезом: без фотосинтеза нет развития. Физиологические



Рис. 2. Анатомический анализ точек роста у растений I и II вариантов

процессы, происходящие в листе под влиянием оптимальных фотопериодических условий, начинаются с ассимиляции углерода и лишь позже находят свое морфологическое выражение в образовании репродуктивных органов.

В заключение мне хочется поблагодарить профессора Б. С. Мошкова за его ценные советы и постоянное внимание к изложенной выше работе, являющейся развитием его прежних исследований.

Всесоюзный институт
защиты растений

Поступило
13 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. С. Мошков, Пробл. бот., в. 1 (1950). ² М. Х. Чайлахян, Журн. биол., 17, № 2 (1956). ³ В. А. Чесноков, А. М. Степанова, Уч. зап. ЛГУ, № 186, Биол.-почв. фак., сер. биол. наук, в. 39 (1955). ⁴ E. K. Gabrielson, Nature, 163, № 4140, 359 (1949). ⁵ R. Harder, H. Witsch, Naturwiss., 29, (1941). ⁶ M. W. Parker, H. A. Borthwick, Bot. Gaz., 102, № 2, 256 (1940).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. И. ПАШКАРЬ

**ДИНАМИКА ПОЛИФЕНОЛОВ В ПРОЦЕССЕ ЗАЖИВЛЕНИЯ
ПОРАНЕНИЙ У КАРТОФЕЛЯ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 IX 1958)

Физиолого-биохимические превращения, протекающие при ранении и заживлении поверхности среза у картофеля, подвергались изучению рядом исследователей. При ранении клубня картофеля были отмечены активация процесса дыхания (³, ⁵, ¹¹), синтез белка за счет небелковых соединений (², ⁸), образование сахаров за счет распада крахмала (⁴), биосинтез аскорбиновой кислоты (⁶, ⁷), заметная интенсификация активности окислительных ферментов (⁵, ⁶, ¹²), превращение лимонной кислоты в яблочную (⁹, ¹⁰). Установлено также, что в процессе заживления поверхности разреза клубней картофеля происходит биосинтез гликоалкалоида соланина (¹, ³), новообразование рибофлавина (¹³), ауксинов (¹⁴, ¹⁵) *.

В связи с фактом усиления интенсивности дыхания и повышения активности окислительных ферментов при регенерации представляло интерес изучение динамики полифенольных соединений, принимающих участие в окислительно-восстановительных превращениях у растений. Еще В. И. Палладин (³), изучая влияние поранений на дыхание растений, в том числе и картофеля, отметил, что вместе с интенсификацией дыхательного процесса происходит накопление «хромогенов». А. Сент-Джорджи и К. Виториц (¹⁹) считали, что при поранении клубня картофеля в дыхательный процесс включается система полифенолаза — полифенолы, существующая специально для защиты от механического повреждения и микроорганизмов. Впоследствии Ж. Политис (²⁰) констатировал интенсивное образование хлорогеновой кислоты при естественном пробкообразовании у картофеля, а также при заживании ран. Г. Джонсон и Л. Шаал (²¹) отметили образование хлорогеновой кислоты в ломтиках клубня картофеля толщиной 3 мм через 3—6 дней после их нарезания. Определяя общее содержание фенольных соединений колориметрическим методом, эти авторы обнаружили постепенное увеличение количества фенольных веществ, окрашивающихся реактивом Фолина — Дениса, в процессе заживления 3-миллиметровых ломтиков клубней.

Проведенные нами в 1956—1957 гг. исследования превращений полифенолов картофеля в процессе регенерации клубней и ростков вскрыли некоторые новые факты, изложению которых посвящена настоящая статья.

Клубни картофеля сортов Вале, Вольтман, Греннмарк, Карнеа (через 2—4 мес. после уборки) очищались от кожуры и разрезались на четвертушки, которые помещались в кюветы с увлажненной атмосферой и выдерживались в темноте при температуре 18—20°. Через 1, 3, 6, 11 и 16 дней в анализ бралась регенерирующая поверхность клубня толщиной около 1,5 мм (подкожная область в анализ не бралась). В ряде случаев в анализ поступали раздельно I регенерирующая зона толщиной около 0,5 мм, вклю-

* Интересные соображения в связи с явлением регенерации у картофеля см. также в работах (¹⁶—¹⁸).

чающая новообразованный пробковый слой, и II регенерирующая зона толщиной около 1 мм, включающая паренхимную ткань с пробковым камбием (см. (22)). Параллельно бралась в анализ мякоть целых неповрежденных клубней. Количество фенольных веществ определялось титрованием перманганатом калия в присутствии индигокармина по методике А. Курсанова (23). Результаты анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вариант	Фенольные вещества (в миллиграмм-процентах на сырой вес)									
	1 день		3 день		6 день		11 день		16 день	
	в.-р.	щ.-р.	в.-р.	щ.-р.	в.-р.	щ.-р.	в.-р.	щ.-р.	в.-р.	щ.-р.
Сорт Вольтман										
Регенерирующая поверхность	17,19	0,0	25,5	25,6	38,6	63,4	49,0	152,1	—	—
Мякоть целых клубней	16,24	0,0	16,24	0,0	16,79	0,0	18,52	0,0	—	—
Сорт Карнеа										
Регенерирующая поверхность	11,24	0,0	22,5	34,3	38,5	85,0	68,0	183,0	—	—
Мякоть целых клубней	12,15	0,0	12,15	0,0	12,7	0,0	14,61	0,0	—	—
Сорт Вале										
Регенерирующая поверхность										
I слой	—	—	16,8	23,3	—	—	33,3	138,6	14,8	157,9
II слой							25,0	10,0	19,9	13,3
Мякоть целых клубней	—	—	13,1	0,0	—	—	15,6	0,0	12,5	0,0
Сорт Гренцмарк										
Регенерирующая поверхность										
I слой	—	—	34,5	38,2	—	—	38,6	146,4	67,2	168,8
II слой							22,5	11,3	29,5	12,5
Мякоть целых клубней	—	—	19,8	0,0	—	—	17,1	0,0	23,0	0,0

Примечание. в.-р. — воднорастворимые и щ.-р. — щелочнорастворимые.

Таблица 2

	Среднее значение R_f (растворитель: бутанол — уксусная кислота — вода 5:1:2)	Флуоресценция в у.-ф. лучах		Окраска с железом	Окраска с реактивом Геспфера
		без обработки	с парами аммиака		
Хлорогеновая кислота	0,59	Голубая	Желтовато-зеленая	Зеленая	Буроватая
Кофейная кислота	0,79	Голубовато-фиолетовая	Голубовато-фиолетовая	Темно-зеленая	Розовая
Пятно а*	0,55	Голубая	Желтовато-зеленая	Зеленая	Бурая
Пятно б*	0,62	Фиолетово-голубая	Фиолетово-голубая	Зеленая	Желто-зеленоватая с переходом в буроватую

* См. рис. 1.

рис. 1. Хроматограммы вытяжек из целых и регенерирующих клубней и ростков картофеля (схема). Подвижный растворитель: *n*-бутанол — хлусная кислота — вода (5 : 1 : 2). 1 — мякоть целых клубней, 2 — кожура целых клубней, 3 — регенерирующая поверхность пораненных клубней, I слой, через 5 дней после разрезания, — регенерирующая поверхность пораненных клубней, I слой, через 20 дней после разрезания, 5 — регенерирующая поверхность пораненных клубней, II слой, через 5 дней после разрезания, 6 — ростки картофеля длиной 3—5 см — регенерирующая поверхность пораненных ростков через 9 дней после ранения

1	2	3	4	5	6	7
0	0	0 0	0 0	0	0	0 ^a 0 ^b
	0	0	0			0

Для выяснения того, за счет каких компонентов полифенольных веществ происходит накопление их в регенерирующих тканях, были проведены исследования методом хроматографии на бумаге. Помимо клубней в этих опытах исследовались также ростки картофеля, длиной 3—5 см, пораненные без отделения их от материнского клубня путем надреза вдоль с удалением $\frac{1}{4}$ части ростка.

Описание хода работы при хроматографическом анализе приведено нами ранее (²⁵). В настоящем исследовании наряду с ацетоном при экстракции полифенолов использовался также этиловый спирт 96°. Концентрация вытяжек: 2 мл растворителя на 1 г сырой растительной ткани. Для проявления хроматограмм применялся реактив Гепфнера (1% раствор нитрита натрия в 10% уксусной кислоте). Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

На хроматограммах вытяжек из регенерирующего слоя мякоти клубней и ростков картофеля обнаруживается три явных пятна полифенольного характера: два в районе хлорогеновой кислоты и одно в месте кофейной кислоты. На хроматограммах вытяжек из II регенерирующего слоя обнаружено лишь пятно хлорогеновой кислоты.

Интересно, что при взятии в анализ двух регенерирующих слоев с тонких, 3-миллиметровых ломтиков клубней отмечается та же закономерность накопления полифенолов, что и при заживлении половинок и четвертушек клубней.

нению в у.-ф. лучах (табл. 2) пятно с R_f 0,55 стоит близко к
вой кислоте, в то время как пятно с R_f 0,62 ближе подходит

717

к кофейной кислоте. Говоря о возможной природе указанных пятен, необходимо отметить, что в последнее время в литературе все чаще встречаются указания на наличие в растениях наряду с хлорогеновой кислотой различных изомеров и форм ее (изохлорогеновая кислота, нехлорогеновая кислота, псевдохлорогеновая кислота) ⁽²⁶⁻²⁹⁾.

В настоящем исследовании важно отметить, что во вновь образованной при заживлении ран ткани появляется кофейная кислота, обычно не свойственная ни нормальной неповрежденной мякоти клубней, ни нормально развивающимся росткам картофеля.

При этом обращает на себя внимание тот факт, что чем больше дней проходит с момента ранения, т. е. чем более полно проходит процесс заживления и оформления новой регенерирующей «кожуры», тем сильнее выражено накопление в ней кофейной кислоты. Морфологическое «восстановление» утраченной кожиры сопровождается «восстановлением» содержания утраченных полифенолов.

Распределение хлорогеновой и кофейной кислот по регенерирующим слоям говорит о приуроченности хлорогеновой кислоты к зоне клеточных делений (феллоген), а кофейной кислоты к наружному защитному слою. Полученные данные свидетельствуют, по-видимому, о защитном характере появления кофейной кислоты в тканях и проливают свет на различные физиологических функций хлорогеновой и кофейной кислот в картофеле ^(25, 30).

Поступило
11 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Вотчал, Тр. Общ. естествоисп. при Казанск. унив., **19**, 74 (1889). ² В. К. Залесский, Условия образования белковых веществ в растениях, Харьков, 1900.
³ В. И. Палладин, Изв. Росс. Акад. наук, **11**, 1507 (1917). ⁴ E. Hopkins, Bot. Gaz., **84**, 75 (1927). ⁵ А. Л. Курсанов, Биохимия, **8**, 108 (1943). ⁶ С. М. Прокошев, Биохимия, **8**, 124 (1943). ⁷ С. М. Прокошев, Биохимия, **9**, 36 (1944). ⁸ С. М. Прокошев, Е. И. Данчева, Биохимия, **12**, 356 (1947). ⁹ С. М. Прокошев, Е. И. Петровиченко, ДАН, **74**, 983 (1950). ¹⁰ С. М. Прокошев, А. К. Минина, Биохимия, **19**, 104 (1954). ¹¹ G. Rosenstock, Phytopathol. Zs., **23**, 463 (1955). ¹² S. Baba, Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, **20**, 195 (1953); **22**, 67 (1955). ¹³ К. Л. Поволоцкая, Н. И. Зайцева, ДАН, **77**, 317 (1951). ¹⁴ T. Nemberg, Svensk Bot. Tidskr., **38**, 428 (1944). ¹⁵ Т. А. Рейнгард, С. И. Пашкарь, Рак картофеля, Сборн. 2, Киев, 1958. ¹⁶ Н. П. Кренке, Регенерация растений, М.—Л., 1950. ¹⁷ Г. Х. Молотковский, Уч. зап. Черновицк. гос. унив., сер. биол., **1**, 33, 5 (1948). ¹⁸ С. М. Прокошев, Биохимия картофеля, М.—Л., 1947. ¹⁹ A. Szent-Györgyi, K. Vietorisz, Biochem. Zs., **233**, 236 (1931). ²⁰ J. Politis, Rev. Cytol. Cytophysiol. Végét., **10**, 232, 234 (1948). ²¹ G. Johnson, L. Schaal, Am. Potato J., **34**, 200 (1957). ²² В. Базавлук, Докл. ВАСХНИЛ, **11**—**12**, 30 (1944). ²³ А. Л. Курсанов, Биохимия, **6**, 312 (1941). ²⁴ С. И. Пашкарь, ДАН, **111**, 1375 (1956). ²⁵ С. И. Пашкарь, ДАН, **118**, 833 (1958). ²⁶ H. M. Barnes, J. B. Feldmann, W. V. White, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4178 (1950). ²⁷ J. Corse, Nature, **172**, 771 (1953). ²⁸ J. Uritani, M. Miyano, Nature, **175**, 812 (1955). ²⁹ J. Cruickshank, T. Swain, J. Exp. Bot., **7**, 410 (1956). ³⁰ С. И. Пашкарь, Тез. докл. 2-го совещ. по раку картофеля, Киев, 1957, стр. 37.

А. М. АЛЕКСАНИАН и Г. А. НАСЛЕДОВ

О ПЕРЕХОДЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ С НЕРВА НА МЫШЦУ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 7 X 1958)

Исследования в области двигательного аппарата за последние годы значительно продвинулись вперед благодаря внедрению новых методов, среди которых особое место принадлежит электронной технике, и в частности технике микроэлектродного изучения отдельных структурных единиц нервной или мышечной ткани.

В этих исследованиях, естественно, большое внимание было уделено также узловому вопросу нервно-мышечной физиологии — вопросу о механизме передачи возбуждения с нерва на мышцу. В связи с этим было выяснено значение и роль концевой пластинки в деятельности нервно-мышечного аппарата (^{1,2} и др.).

Хорошо известно, что при движении волны возбуждения по цепи нерв — концевая пластинка — мышца наибольшая задержка возбуждения происходит в концевой пластинке. Вместе с тем известно, что при длительном непосредственном раздражении мышцы последняя перестает сокращаться, в первую очередь, в силу изменения функциональных свойств концевой пластинки. В связи с этим возник вопрос, изменяется ли время передачи возбуждения с нерва на мышцу во время утомления.

После работ Бернштейна (³), Визера (⁴) и Фултона (⁵) в физиологии утвердилось мнение, что при утомлении нервно-мышечного препарата происходит значительное увеличение задержки возбуждения в концевой пластинке. Так, по данным Визера, подтвержденным позднее Фултоном, если время задержки возбуждения в неутомленном нервно-мышечном препарате равно 3,5 мсек, то в утомленном препарате ее продолжительность может увеличиться еще на 6 и более мсек. Так как в нерве и мышце изменения скорости пробега возбуждения незначительны, то указанные авторы пришли к единодушному мнению, что в основном задержка возбуждения происходит в концевой пластинке — в этом связующем звене, включенном между нервом и мышцей. Под влиянием утомления в концевой пластинке, очевидно, происходят какие-то, пока еще не выясненные изменения, которые и приводят к замедлению перехода возбуждения с нерва на мышцу. Самойлов (⁶) освятил специальное исследование вопросу о природе этого явления и пришел к выводу, что переход возбуждения с нерва на мышцу осуществляется при помощи химических передатчиков возбуждения, выделяющихся в концевой пластинке.

В настоящем сообщении излагаются данные, касающиеся влияния на задержку возбуждения в концевой пластинке стимулов различной частоты.

Опыты производились на нервно-мышечном препарате икроножной мышцы лягушки, помещенном в рингеровский раствор таким образом, что сухожильная часть мышцы выступала из раствора. Пара отводящих электродов помещалась на нерв. Из них ближайший к раздражающим электродам заземлялся. Для отведения потенциала от мышцы один электрод прикреплялся к сухожилию, а второй помещался либо в рингеровский раствор под мышцей, либо проходил сквозь мышцу в области ее экватора.

Запись производилась при помощи одно- или двухлучевого катодного осциллографа. В случае применения однолучевого осциллографа использовались только три отводящих электрода, которые располагались следующим образом: один — на нерве, второй — на месте соединения нерва с мышцей и третий — на сухожилии; первый и третий электроды соединялись между собой. Регистрировались потенциалы, полученные в ответ на одиночные или тетанические раздражения. Параллельно с регистрацией электрических потенциалов, как правило, записывались также сокращения мышцы на кимографе.

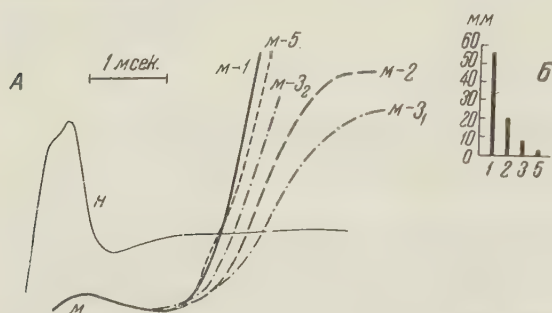


Рис. 1. Опыт с утомлением, вызванным ритмическими раздражениями нерва частотой 8 имп/сек через каждые 10 сек. А — кривая потенциалов действия нерва (Н) и мышцы (М). М-1 и т. д. — кривые потенциалов действия мышцы, записанные в разные стадии утомления. Б — высота сокращений мышцы в соответствующие стадии утомления (по записям на кимографе)

10 сек. Так, например, в опыте, представленном на рис. 1, высота кривой сокращения мышцы в начале опыта составляет 56 мм, затем в ходе утомления она постепенно падает и к концу опыта равна 4 мм. Тем не менее, запись электрических потенциалов не показывает изменения времени задержки возбуждения. В отдельных опытах утомление препарата было доведено до такой степени, что мышца не записывала никакого сокращения в ответ на стимулы, и в то же время увеличение задержки не было обнаружено.

Таким образом, мы не подтвердили указания Визера и Фултона, что утомление вызывает увеличение задержки возбуждения в синаптическом аппарате нервно-мышечного прибора. Нами было обращено внимание на тот факт, что когда в процессе утомления кривая потенциалов действия мышц резко снижается, то в своей начальной части она принимает пологую форму, и это сильно затрудняет точное определение начала возбуждения в мышце. При этом очень часто создается впечатление об увеличении задержки возбуждения. Однако если в подобных случаях увеличивалось усиление биопотенциалов, то, как правило, можно было точно установить начало возбуждения мышцы, и тогда обнаруживалось, что увеличение задержки возбуждения не имело места.

Рис. 2 представляет один из таких примеров, когда в одном и том же опыте, вслед друг за другом, записывались потенциалы действия мышц

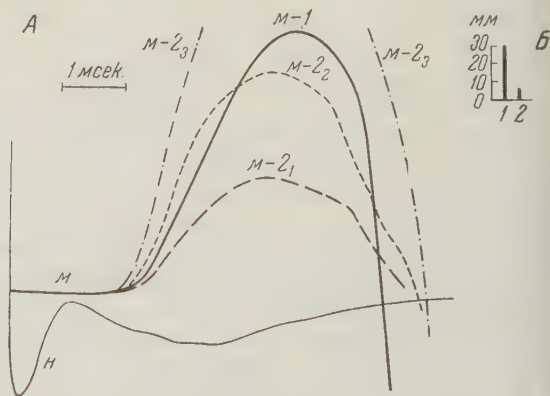


Рис. 2. Опыт с утомлением, вызванным ритмическими раздражениями нерва частотой 1 имп/сек. Обозначения те же, что на рис. 1

при разных усилениях; кривая $M-2_2$, когда усиление было увеличено в 2 раза по сравнению с кривой $M-2_1$, и кривая $M-2_3$ — соответственно в 3 раза. Таким образом, ослабление возбуждения могло симулировать увеличение задержки, и поэтому впоследствии мы работали при достаточно большом усилении.

Однако (принимая во внимание это замечание) в отдельных опытах данной серии мы наблюдали сравнительно небольшое увеличение задержки возбуждения, причины которого нам пока не удалось выяснить. Но и здесь, в начальных стадиях утомления, в пределах широкого диапазона колебаний величины мышечных сокращений, задержка возбуждения продолжала оставаться постоянной, так что эти опыты не противоречили общему выводу о независимости величины задержки от степени утомления нервно-мышечного прибора.

Чтобы выяснить причину расхождений с данными Визера, мы решили сделать следующие дополнительные опыты: во-первых, необходимо было проверить, позволяют ли условия наших опытов достаточно хорошо уловить изменения задержки; во-вторых, мы решили провести опыты с тетаническим раздражением.

Для ответа на первый вопрос было поставлено небольшое количество опытов с влиянием температуры на изучаемое явление. Как указывалось выше, такие опыты были проведены Самойловым, который наблюдал резкое

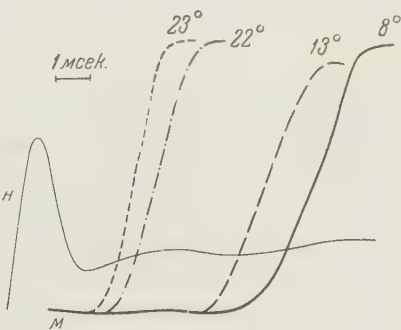


Рис. 3. Влияние температуры на скорость перехода возбуждения с нерва на мышцу (температуры указаны на кривых потенциалов действия мышцы). Обозначения те же, что на рис. 1

влияние температуры на скорость передачи возбуждения с нерва на мышцу. В своих опытах в новых методических условиях мы подтвердили данные Самойлова. Рис. 3 иллюстрирует один из таких опытов. Изменение температуры раствора Рингера, в который погружалась мышца, с 8 до 23° приводит к значительному уменьшению задержки. Таким образом, расхождение с литературными данными не могло быть приписано нашим усло-

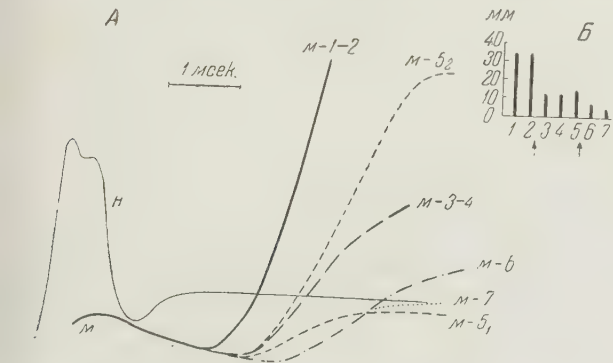


Рис. 4. Опыт с влиянием тетанического раздражения нерва (частота 80 имп/сек) на время перехода возбуждения с нерва на мышцу. Обозначения те же, что на рис. 1. Стрелками отмечены тетанические раздражения

виям эксперимента, так как мы могли с большой точностью уловить изменения времени перехода возбуждения с нерва на мышцу.

В отличие от Визера мы вызывали утомление ударами редкой частоты, тогда как в исследованиях Визера утомление вызывалось тетаническим раздражением нерва частотой 34—102 имп/сек — длительностью от 30 сек. до 7 мин. Поэтому нами была проведена серия опытов с тетаническим раздражением нерва. С этой целью через каждые 10 сек. мы наносили на нерв пробные ритмические раздражения с частотой 8—10 имп/сек и продолжительностью около 1,5—2 сек. Регистрировались потенциалы действия нерва и мышцы, полученные при пробных раздражениях. Кроме того, время от

времени, в течение 30 сек. и более, мы раздражали нерв тетаническим раздражением более высокой частоты (30—80 имп/сек) для вызова утомления, показателем чего служили сокращения мышцы, вызванные пробным раздражением и записываемые в течение всего опыта на кимографе.

На рис. 4 приведен один из опытов этой серии. Как показывают кривые, после нанесения тетанического раздражения время перехода возбуждения с нерва на мышцу заметно удлиняется. При этом в ряде опытов нам удалось отметить увеличение задержки возбуждения и тогда, когда утомление мышцы еще не достигло той глубины, как это было в опытах предыдущей серии.

Таким образом, мы приходим к выводу, что утомление само по себе не оказывает влияния на величину задержки.

Просматривая данные Визера, мы пришли к заключению, что сделанный им вывод не вытекает непосредственно из его данных. В самом деле, по описанию Визера, наибольшее увеличение задержки возбуждения наблюдается тогда, когда пробное раздражение дается спустя 30—87 мсек. после тетанического раздражения. Если же пробное раздражение произошло позже, то величина времени передачи возбуждения все меньше и меньше. При промежутке между пробным и тетаническим раздражениями, равном 20—25 сек., по указанию автора, время задержки не изменялось из-за того, что мышца успевала отдохнуть. Однако если записывать механограмму, то можно увидеть, что утомление препарата, наступающее после длительного тетанического раздражения, не только проходит через 20—25 сек. отдыха, но, наоборот, доходит до такой стадии глубины, что мышца вовсе перестает сокращаться. Несмотря на это, однако, задержка возбуждения уменьшается в отдельных случаях до величины, наблюдавшейся перед тетаническим раздражением. Больше того, в стадии посттетанического усиления сокращений, когда последние более чем в 5 раз превышают сокращения мышцы до тетануса, величина задержки оказывается резко увеличенной. Следовательно, изменение величины задержки должно быть приписано не утомлению, а тем изменениям состояния нервно-мышечного препарата, которые приносятся тетанизацией нерва.

Институт эволюционной физиологии
им. И. М. Сеченова
Академии наук СССР

Поступило
23 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Г. Костюк, Доклады на 20-м Междунар. конгр. физиологов в Брюсселе, Изд. АН СССР, 1955, стр. 272. ² J. C. Eccles, *The Neurophysiological Basis of Mind*, Oxford, 1953. ³ Bernstein, Du Bois, R. *Archiv*, 1882, S. 239 (Цитир. по F. Wieser). ⁴ F. Wieser, *Zs. f. Biol.*, 65, 449 (1915). ⁵ J. F. Fulton, *Muscular Contraction*, Baltimore, 1926. ⁶ А. Ф. Самойлов, *Избранные статьи и речи*, Изд. АН СССР, 1946, стр. 191.

Н. П. ВЕСЕЛКИН

**ВЛИЯНИЕ ОДНОСТОРОННЕГО УДАЛЕНИЯ ВЕРХНЕГО ШЕЙНОГО
СИМПАТИЧЕСКОГО УЗЛА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
МОЗЖЕЧКА У ГОЛУБЕЙ**

(Представлено академиком Л. А. Орбели 1 X 1958)

В многолетних экспериментальных исследованиях Л. А. Орбели⁽⁹⁾ и его школы (^(5, 8, 11) и др.) были выявлены определенные взаимные функциональные связи между мозжечком и верхними шейными симпатическими узлами. Накопившиеся факты позволили Л. А. Орбели выдвинуть теорию кольцевых взаимозависимостей между указанными отделами нервной системы, являющуюся одним из звеньев учения об адаптационно-трофической функции симпатической нервной системы и мозжечка. Эта точка зрения подтверждалась в дальнейших экспериментальных исследованиях Юрцуци⁽¹⁶⁾, Э. А. Асратяна⁽³⁾. Исследования Делла, Бонвалле⁽¹⁴⁾, Фотбаллера⁽¹⁷⁾, П. К. Анохина⁽²⁾, А. И. Карамяна⁽⁴⁾ и др. оказали важную роль симпато-адреналовой системы в активации высших отделов центральной нервной системы. Влияние перерезки шейных симпатических нервов на электрическую активность коры больших полушарий изучалось Н. Ф. Поповым⁽¹⁰⁾ и на электрическую активность среднего мозга — Т. М. Загорулько⁽⁴⁾. Т. Н. Соллертинская⁽¹⁴⁾, наблюдала после односторонней симпатэктомии резкие изменения электрической активности коры больших полушарий на стороне операции. После подкожного введения адреналина электроэнцефалограмма десимпатизированных кроликов на короткий срок приближалась к электроэнцефалограмме интактных животных. На электрическую активность коры головного мозга интактных кроликов адреналин действия не оказывает.

Цель настоящей работы — проследить вызываемые односторонней симпатэктомией изменения электрической активности мозжечка. Опыты производились на 8 голубях. Опыты начинались на 2—3 день после операции. Животное помещалось в тесную экранированную камеру. Биполярное введение производилось с симметричных точек противоположных сторон мозжечка. Расстояние между игольчатыми электродами было 3 мм. Электроды вкалывались в кости черепа и фиксировались к коже коллодием. Регистрация начиналась спустя 20—25 мин. после фиксации электродов. Электрограмма регистрировалась при помощи четырехтактного катодного осциллографа с приставкой для фотографирования на пленку. На одной ленте одновременно записывались электроцеребеллограммы с противоположных сторон мозжечка.

Электроцеребеллограмма интактного голубя, записанная на этом приборе, имеет следующую характеристику: быстрые колебания частотой около 200—300 в секунду имеют амплитуду около 50 мкв. Лишь изредка встречаются отдельные медленные колебания (рис. 1а).

На рис. 1б отчетливо видны изменения, которые происходят в электроцеребеллограмме голубя после односторонней симпатэктомии. В противоположность изменениям электрограммы коры больших полушарий, в первые дни после операции в электроцеребеллограмме обеих сторон мозжечка

амплитуда быстрых колебаний уменьшается примерно вдвое (до 25 мкв) появляются медленные колебания частотой 8—10—30 в секунду, имеющие амплитуду до 100 мкв. Только на стороне операции изменяются лишь быстрые колебания, частота которых увеличивается, доходя до 400 в секунду. Примерно через месяц после операции и на противоположной стороне быстрые колебания достигают той же частоты.

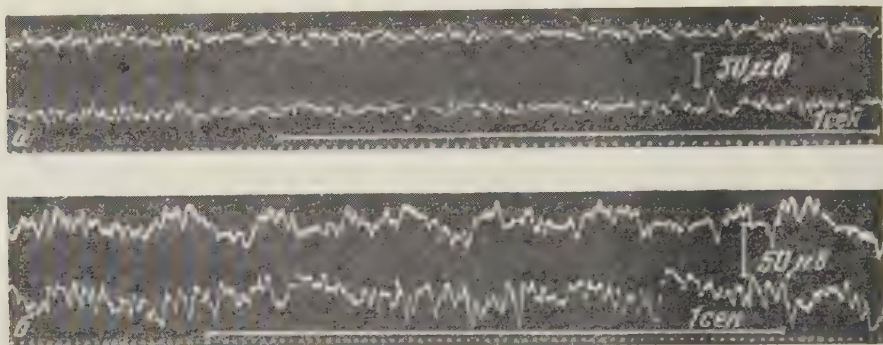


Рис. 1. Электроцеребеллограммы intactного голубя (а) и голубя спустя 5 мес. после удаления левого шейного симпатического узла (б). Верхние кривые — правая сторона, нижние — левая

Внешний раздражитель (свет) вызывает выраженное угнетение медленных колебаний частотой до 10—25 колеб./сек., не угнетая, однако, иногда встречавшиеся колебания частотой около 20 в секунду.

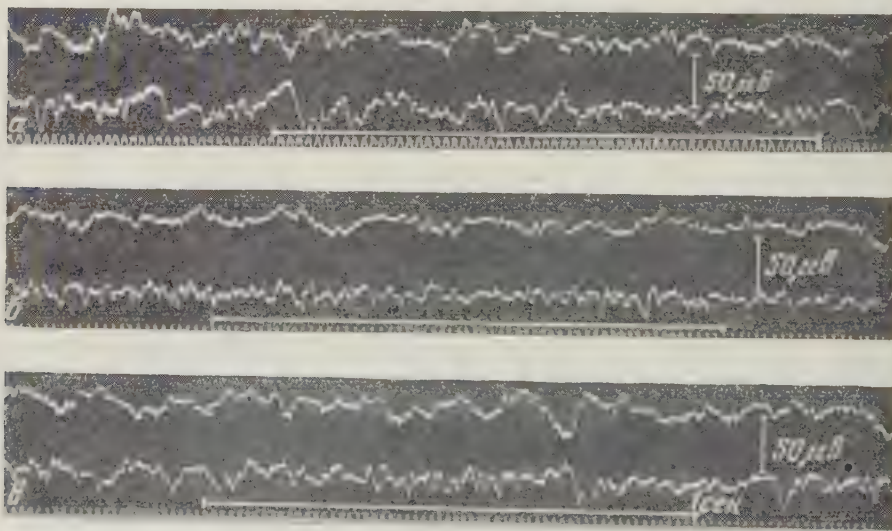


Рис. 2. Электроцеребеллограммы голубя: а — спустя 4 мес. после удаления левого шейного симпатического узла; б — через 15 мин. после введения адреналина (видно отчетливое уменьшение медленных колебаний на обеих кривых); в — через 30 мин. после введения адреналина (кривая принимает первоначальный вид). Верхние кривые — правая сторона, нижние — левая

Описанные изменения не могут быть объяснены нарушением гемодинамики, так как исследования Людвигса и Пнейдера⁽¹⁵⁾ показали, что после двусторонней перерезки шейных симпатических нервов не происходит изменения мозгового кровообращения.

Трем десимпатизированным голубям во время опытов вводился подкожно дреналин 0,5 мл разведения 1:1000. Примерно через 20 мин. после введения медленные колебания исчезали, амплитуда частых колебаний несколько увеличивалась. Спустя 30 мин. кривая принимала первоначальный вид (рис. 2а, б и в).

Интересен факт появления или по крайней мере резкого усиления медленных колебаний в мозжечке после десимпатизации. Как показали работы Л. Р. Цкипуридзе (¹²), у нормальных животных наблюдается полная прямая зависимость медленных электрических колебаний в коре мозжечка от медленных колебаний в коре больших полушарий. Своеобразные медленные электрические колебания подкоркового происхождения были обнаружены А. М. Алексаняном (¹). Автор высказал предположение, что выявленный ритм является автономным и присущим подкорковым нервным образованиям. В работе Т. Н. Соллертинской (¹³) установлено, что односторонняя симпатэктомия вызывает исчезновение медленных колебаний в электрограмме коры больших полушарий. Следовало ожидать, что и в мозжечке после десимпатизации медленные ритмы исчезнут, однако медленные ритмы в мозжечке резко усилились. Очевидно, налицо какие-то патологические медленные колебания, не связанные с корой больших полушарий.

Этот факт интересен и с эволюционной точки зрения.

А. И. Карамян (¹⁶) показал в своих работах, что формирование нервной деятельности у животных, стоящих на разных эволюционных уровнях, происходит путем перемещения функций в восходящем направлении. У голубей мозжечок играет значительно большую роль, чем у млекопитающих. Можно предположить, что у голубей мозжечок обладает способностью генерировать медленные колебания (вне зависимости от коры больших полушарий), которая особенно выявляется после десимпатизации. В этом отношении интересно в дальнейшем проследить влияние десимпатизации на электрическую активность мозжечка более высокоорганизованных животных.

Таким образом, на основании исследования электрических колебаний мозжечка у голубей после одностороннего удаления верхнего шейного симпатического узла можно заключить, что симпатическая система оказывает существенное влияние на электрическую активность мозжечка. Так как изменение мозгового кровообращения после десимпатизации исключено, можно связать описанное влияние симпатической системы на электрическую активность мозжечка с ее адаптационно-трофической функцией. Отмеченные при этом особенности изменений после односторонней симпатэктомии у голубей, возможно, связаны со степенью филогенетического развития их нервной деятельности.

Институт эволюционной физиологии
им. И. М. Сеченова
Академии наук СССР

Получено
24 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Алексанян, Физиол. журн. СССР, 36, № 3, 283 (1950). ² П. К. Анохин, Физиол. журн. СССР, 42, № 1, 55 (1956); 43, № 11, 107 (1957). ³ Э. А. Асратян, Невропатол. и психиатрия, 10, 3, 35 (1941). ⁴ Т. М. Загоруйко, Электрофизиологический анализ деятельности зрительного анализатора лягушки, Диссертация, Л., 1954. ⁵ А. М. Зимкина, Усп. совр. биол., 25, в. 3, 345 (1948). ⁶ А. И. Карамян, Эволюция функций мозжечка и больших полушарий головного мозга, 1956. ⁷ А. И. Карамян, Физиол. журн. СССР, 44, № 4, 317 (1958). ⁸ А. А. Михельсон, В. В. Тихальская, Физиол. журн. СССР, 16, № 3, 466 (1933). ⁹ Л. А. Орбели, Лекции по физиологии нервной системы, М., 1938; Усп. совр. биол., 13, № 2, 207 (1940). ¹⁰ Н. Ф. Попов, Сов. невропатол., психиатр. и психогигиена, 3, в. 11—12, 168 (1934). ¹¹ М. И. Сапрохин, Физиол. журн. СССР, 23, № 6, 648 (1937). ¹² Л. Р. Цкипуридзе, Гагские беседы, 1, 266 (1948). ¹³ Т. Н. Соллертинская, ДАН, 112, № 1, 167 (1957). ¹⁴ M. Bonvallet, A. Hugelin, P. Dell, J. Physiol. (Paris), 48, № 3, 403 (1956). ¹⁵ N. Ludwigs, M. Schneider, Pflug. Arch., 259, 43 (1954). ¹⁶ G. Moruzzi, Problems in Cerebellar Physiology, Springfield, 1950. ¹⁷ A. B. Rothballer, Electroencephalogr. and Clin. Neurophysiol., 8, 603 (1956); 2, 409 (1957).

А. Н. ЦИММЕРМАН

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗУЧЕНИЮ СПОНТАННЫХ РЕЧЕВЫХ РЕАКЦИЙ У ДЕТЕЙ ДОШКОЛЬНОГО ВОЗРАСТА

(Представлено академиком Л. А. Орбели 6 X 1958)

При изучении речи ребенка, ее формирования и развития в физиологических работах не уделяется должного внимания исследованию так называемых «спонтанных» речевых реакций. В настоящей работе была сделана

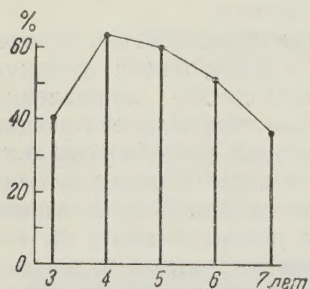


Рис. 1. Спонтанные речевые реакции у детей дошкольного возраста в процентах к общему числу испытуемых каждой возрастной группы

попытка подойти к изучению спонтанных речевых реакций у детей дошкольного возраста (3—7 лет).

Под спонтанной речевой реакцией мы подразумеваем самопроизвольные высказывания ребенка без какого-либо речевого воздействия на него со стороны экспериментатора. Непосредственной задачей исследования было изучение условий, способствующих возникновению спонтанной речевой реакции у детей.

Испытуемому предлагалось построить по образцу перед ним комбинации из цветных объемных геометрических фигур. В течение одного опыта ребенку последовательно предъявлялись три комбинации из пирамид и кубиков. Каждая последующая комбинация была более сложная, чем предыдущая. В протоко-

лах отмечались все высказывания ребенка, возникающие у него в процессе выполнения экспериментального задания. Опыты были проведены на 140 детях.

В результате проведенных опытов было показано, что наибольший процент спонтанных речевых реакций падает на детей 4—5-летнего возраста, уменьшаясь к крайним возрастным группам (3 и 7 лет) (рис. 1).

По мере увеличения возраста ребенка изменялся и сам характер спонтанных речевых реакций от примитивных высказываний до относительно сложных, анализирующих всю деятельность испытуемых.

В качестве наиболее характерных примеров спонтанных речевых реакций, возникающих у детей при выполнении ими экспериментальных заданий, приводим ряд протоколов опытов (табл. 1).

Для ребенка в возрасте 3 лет все предъявленные экспериментальные задания были достаточно трудными (о чем свидетельствует неправильность построения им всех трех комбинаций из геометрических фигур). Спонтанные высказывания носили сравнительно примитивный характер, выражаясь словами: «так», «вот», «сюда», «такая». Обращает на себя внимание, что при выполнении первого задания спонтанная речевая реакция ни в какой степени не относилась к деятельности ребенка. Нам кажется, что это можно объяснить тем, что в данном возрасте у детей преобладает возбуждательный процесс. Как следствие общего растормаживания в речи ребенка, когда он попадает в новую обстановку, получают отражения события, не относящиеся

Предъявляемые образцы	Выполнение задания	Спонтанная речевая реакция
-----------------------	--------------------	----------------------------

I. Люба Б., 3 года 2 мес. Протокол опыта 1 II 1956 г.

Комбинация 1	Неправильно	«Я большая, я не маленькая»
Комбинация 2	Неправильно	«Так, вот, сюда, вот так, так»
Комбинация 3	Неправильно	«Вот так, стоит, вот эта так. Еще такая, вот и все»

II. Вова П., 4 года 3 мес. Протокол опыта 3 II 1956 г.

Комбинация 1	Правильно	«Я не умею такие. Это как это строить? Из кубиков. Зеленые. Вот так надо. Пирамидки еще. Так. А теперь? Зеленых»
Комбинация 2	Правильно по форме, делает ошибки в подборе цветов отдельных фигур	«Такую надо строить. Из кубиков. Вот так. А еще как? Надо отодвинуть. Желтую. Построил»
Комбинация 3	Неправильно	«Такую? Как это делать? Вот так. Вот сюда надо всунуть. Еще надо кубики. Столько надо. Нет не столько»

III. Наташа М., 5 лет. Протокол опыта 31 I 1956 г.

Комбинация 1	Правильно	«Я не знаю как это строить. Тут еще. Надо еще один зеленый кубик»
Комбинация 2	Правильно	«Такую строить. Три кубика зеленых. На второй нужно желтые. Да? Тут еще желтый»
Комбинация 3	Неправильно	«Тут никак не состроить. Как кубики ставить? А, я поняла как. Сюда одну башенку. Сюда теперь кубичек»

IV. Геня Т., 7 лет 6 мес. Протокол опыта 11 IV 1956 г.

Комбинация 1	Правильно	—
Комбинация 2	Правильно	«Пропустил, надо еще желтый кубик»
Комбинация 3	Правильно	—

к данному экспериментальному заданию. Здесь же уместно отметить, что в указанном возрасте нередко встречалась негативная реакция при предъявлении экспериментального задания: «я не умею», «я не буду» (протокол II). Этот негативизм мы склонны рассматривать как проявление оборонительной реакции, вызванной трудностью задачи, поставленной перед ребенком.

При предъявлении комбинаций возрастающей сложности у ребенка отмечалось постепенное нарушение правильности построения. Так, наряду с адекватной реакцией на комбинацию 1, при предъявлении более сложного задания (комбинация 2) испытуемый правильно строит только по форме, но делает ошибки в подборе цвета отдельных геометрических фигур. Последнее может быть, по-видимому, объяснено тем, что в указанном возрасте цвет является относительно физиологически слабым компонентом таких одновременных комплексных (предметных) раздражителей, какими являются геометрические фигуры. При дальнейшем усложнении задания (комбинация 3) у испытуемого наблюдается уже полное нарушение в передаче как цвета, так и формы отдельных составляющих комбинации. Спонтанная речевая реакция, сопровождающая деятельность испытуемого, отражает название отдельных признаков предметов. Кроме того, у ребенка отмечается более подробный отчет о своей деятельности: «Надо отодвинуть. Вот сюда надо всунуть».

В спонтанной речевой реакции ребенка 5 лет находят отражение одновременно оба признака предметов: «Зеленый кубик». Используется счет.

В 7-летнем возрасте спонтанная речевая реакция менее обильна по сравнению с высказываниями детей более младших возрастных групп, однако она сложнее по своему содержанию: сделав ошибку, испытуемый исправляет ее, сопровождая исправление словесным определением своей деятельности.

Таким образом, по мере увеличения возраста ребенка усложняется спонтанная речевая реакция, отражая все более полную ориентировку испытуемого

го в окружающих предметах и более тонкое анализирование им экспериментальных заданий.

В связи с тем, что спонтанные речевые реакции наблюдались не у всех испытуемых, возник вопрос: связано ли отсутствие спонтанной речевой реакции с недоразвитием речи или оно является результатом неадекватности экспериментальных заданий? Для решения этого вопроса мы провели опыты с предъявлением более сложных комбинаций из различных объемных

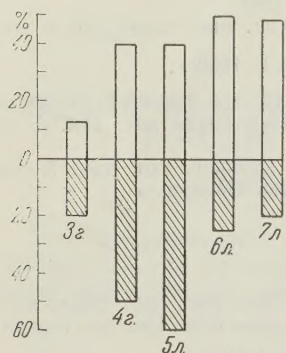


Рис. 2. Возникновение (верхняя часть диаграммы) и торможение (нижняя часть диаграммы) спонтанной речевой реакции у детей разных возрастных групп при усложнении экспериментальных заданий. В верхней части — в процентах к числу испытуемых каждой возрастной группы, у которых ранее не наблюдалась спонтанная речевая реакция; в нижней части — в процентах к числу испытуемых, у которых ранее отмечались спонтанные речевые реакции

цветных геометрических фигур. В результате оказалось, что у ряда испытуемых, у которых не наблюдалось высказываний при выполнении простых задач, усложнение экспериментального задания способствовало возникновению спонтанной речевой реакции. В тех случаях, когда мы наблюдали наличие спонтанных высказываний при выполнении относительно простых задач (комбинации 1, 2 и 3) усложнение экспериментальных заданий вело к исчезновению высказываний. Влияние усложнения экспериментальных заданий на спонтанную речевую реакцию детей разных возрастных групп представлено графически на рис. 2. Из диаграммы видно, что при усложнении задания наибольший процент спонтанных реакций возникает у детей 6—7 лет. Торможение же спонтанных речевых реакций в данных условиях опытов имеет место в наибольшем проценте случаев у детей 4 и 5 лет. На спонтанную речевую реакцию детей 3-летнего возраста усложнение задания не оказало существенного влияния.

Здесь же уместно указать, что спонтанные высказывания, наблюдавшиеся у испытуемых при предъявлении относительно простых задач, угасали по мере повторения опытов. Однако они появлялись снова при предъявлении более сложного экспериментального задания. Следует отметить, что упрощение заданий способствовало

возникновению спонтанных речевых реакций у детей 3-летнего возраста.

Таким образом, опыты с предъявлением заданий разной степени сложности дали возможность обнаружить определенную зависимость возникновения спонтанной речевой реакции от возраста испытуемых и адекватности экспериментального задания.

Полученные факты, а именно:

1) появление спонтанных высказываний при предъявлении сложных задач в тех случаях, когда их не было при выполнении простых заданий (дети 6—7 лет);

2) исчезновение речевой реакции при усложнении задания в тех случаях, когда данная реакция имела место при предъявлении простых задач (дети 4—5 лет);

3) угашение спонтанных высказываний по мере повторения опытов и восстановление их при решении нового более сложного задания;

4) появление спонтанных речевых реакций у детей 3-летнего возраста при упрощении задания —

дают основание считать, что спонтанная речевая реакция в данном случае может рассматриваться как одна из сторон проявления ориентировочного рефлекса, имеющего нечто общее с той его формой, которую И. П. Павлов назвал рефлексом «Что такое?».